

азмытые
**ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ**

ВЫПУСК. 3

РИГА 1970

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П. Стучки

РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

выпуск III

Ученые записки, том I47



Рига 1971

Размытые фазовые переходы, вып. 3,
ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1971.

В сборник включена часть исследований, выполненных на кафедре теоретической физики Латвийского Государственного университета им. П. Стучки в 1970 г. Работы главным образом посвящены теоретическому рассмотрению основных закономерностей сегнетоэлектрического фазового перехода в твердых растворах и анализу принципов опознавания характера фазового перехода в твердых телах вообще.

Сборник предназначен для студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области твердого тела, особенно физики диэлектриков и сегнетоэлектриков, а также может быть использован научными работниками этих специальностей.

Табл. - 6, иллюстр. - 55, библиогр. - 83 назв.

Коллектив авторов
РАЗМЫТЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
Ученые записки, том 147
Выпуск III

Редактор К. Билде
Корректор В. Кркевич

Подписано к печати 1. 06. 1971 г. ШП70 Зак. № 483.
Ф/б 60x84/16. Писчая № 1. Физ. п. л. 8,5. Уч.-и. л. 6,4
Тираж 330 экз. Цена 66 коп.

Отпечатано на ротационной машине, Рига-30, бульвар Райня, 19,
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

В.В.Дринович, Б.Н.Резов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Введение

Одним из путей создания сегнетоэлектрических материалов с заранее заданными свойствами является целенаправленный синтез различных сегнетоэлектрических твердых растворов. В то же время сегнетоэлектрические твердые растворы очень удобны для изучения ряда общих закономерностей, управляющих свойствами вещества, так как имеется возможность непрерывного изменения концентраций компонент и свойств твердых растворов в зависимости от значений радиусов, зарядов, электронных поляризуемостей и других параметров замещенных монов.

Некоторые вопросы термодинамики сегнетоэлектрических твердых растворов были рассмотрены Грановским [1-3]. В более общем плане термодинамическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов в окрестности фазового перехода (ФП) рассматривается в предлагаемой теории.

Глава I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМАЛИЗМА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

§1. Построение термодинамического потенциала

Основным предположением для построения термодинамического потенциала является то, что в твердых растворах кроме обычных параметров система описывается еще специфическими

дополнительными параметрами - концентрациями компонент, характеризующих новые внутренние степени свободы. Поэтому термодинамическую теорию сегнетоэлектрических твердых растворов можно пытаться строить по аналогии с теорией "чистых" сегнетоэлектриков, принимая, что коэффициенты разложения термодинамического потенциала зависят от концентрации. Если в кристалле отсутствуют однородные напряжения или напряжения постоянны, то разлагая термодинамический потенциал в ряд по степеням компонент поляризации P_x, P_y, P_z и ограничиваясь членами не выше шестой степени, получаем выражение

$$\Phi = \Phi_0 + \lambda P^2 + \frac{1}{2} \beta_1 P^4 + \beta_2 (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2) + \frac{1}{3} \gamma_1 P^6 + \gamma_2 [P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_z^2 + P_x^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2)] + \gamma_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2. \quad (I)$$

В состоянии термодинамического равновесия при определенных p и T потенциал (I) имеет минимум и экстремальные значения P_x, P_y, P_z находятся из уравнений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_x} = \frac{\partial \Phi}{\partial P_y} = \frac{\partial \Phi}{\partial P_z} = 0,$$

которые имеют четыре решения, соответствующие параэлектрической, тетрагональной, орторомбической и ромбоэдрической фазам [4-7]. В дальнейшем ограничимся рассмотрением параэлектрической (I) и тетрагональной (II) фаз, для которых соответственно:

$$I. \quad P_x = P_y = P_z = 0,$$

$$II. \quad P_z \neq 0, \quad P_y = P_x = 0.$$

Величина P^2 для тетрагональной фазы находится из уравнения

$$\gamma_1 P^4 + \beta_1 P^2 + \lambda = 0, \quad (2)$$

а термодинамический потенциал в состоянии минимума имеет вид

$$I. \quad \Phi = \Phi_0,$$

$$II. \quad \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{6} (4\lambda + \beta_1 P^2) P^2 = \Phi_0 - \frac{1}{6} (3\beta_1 + 4\gamma_1 P^2) P^4 \quad (3)$$

§2. Зависимость температуры фазового перехода от концентрации примесей

Допустим, что к одной из компонент, которую в дальнейшем будем условно называть основной, присоединяются N веществ, имеющих структуру, изоморфную с ней. Тогда для небольших концентраций температуру ФП сегнетоэлектрического твердого раствора можно разложить в ряд по степеням X_i (X_i - молярная концентрация i -той добавляемой компоненты) [3]

$$\theta = \theta_0 + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \theta}{\partial X_i} \right)_{X_1=X_2=\dots=X_{i-1}=X_{i+1}=\dots=X_N=0} X_i + \dots,$$

где θ_0 - температура ФП основной компоненты. Для простоты в дальнейшем рассмотрим только бинарные растворы, тогда

$$\theta = \theta_0 + \frac{\partial \theta}{\partial X} X + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} X^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \theta}{\partial X^3} X^3 + \dots$$

Однако, как показывают экспериментальные данные (см., например, [8,9]), этот ряд может быть оборван на втором члене. Обозначая скорость изменения ТФП от концентрации через

$$\alpha = - \frac{\partial \theta}{\partial X},$$

для температуры ФП будем иметь выражение

$$\theta = \theta_0 - \alpha X. \quad (4)$$

Следовательно, каждое вещество при присоединении его к основной компоненте характеризуется определенным постоянным значением α , определяющим химический состав твердого раствора качественно, в то время как концентрация X определяет твердый раствор количественно. В дальнейшем α будем называть постоянной твердого раствора.

Как уже было указано, выражение (4) имеет смысл для небольших концентраций. Однако при концентрациях близких к единице примесная компонента может быть рассмотрена как основная и наоборот. Тогда формула (4) может быть использована и в этом случае. Вводя обозначения "+" для концентраций больших $1/2$ и "-" для малых концентраций, выражение (4) может быть представлено в виде

$$\bar{\theta} = \bar{\theta}_0 - \bar{a}x, \quad x \leq 1/2 \quad (5)$$

$$\bar{\theta}^{\dagger} = \bar{\theta}_0^{\dagger} - \bar{a}^{\dagger}(1-x), \quad x \geq 1/2 \quad (6)$$

где $\bar{\theta}_0$ - температура ФП "чистой" основной компоненты, $\bar{\theta}_0^{\dagger}$ - температура ФП "чистой" примесной компоненты, \bar{a} - скорость изменения θ от примесной компоненты, \bar{a}^{\dagger} - скорость изменения θ от основной компоненты.

В точке $X = 1/2$ выражения (5) и (6) необходимо считать, откуда

$$\bar{\theta}(1/2) = \bar{\theta}_0 - \frac{\bar{a}}{2} = \bar{\theta}^{\dagger}(1/2) = \bar{\theta}_0^{\dagger} - \frac{\bar{a}^{\dagger}}{2}$$

или

$$\bar{\theta}_0 - \bar{\theta}_0^{\dagger} = \frac{1}{2}(\bar{a} - \bar{a}^{\dagger}). \quad (7)$$

§3. Поведение λ -коэффициента разложения термодинамического потенциала в зависимости от концентрации

Как было отмечено, твердый раствор характеризуется двумя параметрами: качественно - постоянной раствора A , количественно - концентрацией X , причем нет оснований эти параметры считать не равноценными. В общем виде без учета концентрационной зависимости вблизи точки ФП второго рода коэффициент λ можно представить

$$\lambda = \lambda'_0 (T - \theta),$$

но θ зависит от концентрации согласно (5) и (6), поэтому

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}'_0 (T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}x) \quad (8)$$

$$\bar{\lambda}^{\dagger} = \bar{\lambda}'_0 [T - \bar{\theta}_0^{\dagger} + \bar{a}^{\dagger}(1-x)]. \quad (9)$$

Аналогично (7) выражения (8) и (9) можно считать в точке $X = 1/2$, откуда

$$\bar{L}(\frac{1}{2}) = \bar{L}'_0 (T - \bar{\theta}_0 + \frac{\bar{a}}{2}),$$

$$\bar{L}^+(\frac{1}{2}) = \bar{L}'_0^+ (T - \bar{\theta}_0^+ + \frac{\bar{a}^+}{2}),$$

$$\frac{\bar{L}'_0^+}{\bar{L}'_0} = \frac{2(T - \bar{\theta}_0) + \bar{a}}{2(T - \bar{\theta}_0^+) + \bar{a}^+} \quad (10)$$

Таким образом в случае ФП второго рода коэффициент L выражается через (8) и (9), соответственно для малых и больших концентраций, которые связаны между собой посредством (10).

Для ФП первого рода коэффициент L в общем виде без концентрационной зависимости представляется как

$$L = L_0 + L'_0 (T - \theta),$$

откуда очевидно, что концентрационная зависимость может иметь место не только во втором члене, но и в первом. Так как параметры a и X равноценны между собой и если ограничиться второй степенью разложения по параметрам a и X , то первое слагаемое в L можно выразить как

$$\bar{L}_0 = \bar{L}_0 [1 + \bar{A}_1 \bar{a} x + \bar{A}_2 \bar{a}^2 x + \bar{A}_3 \bar{a} x^2 + \bar{A}_4 \bar{a}^2 x^2],$$

$$\bar{L}_0^+ = \bar{L}_0^+ [1 + \bar{A}_1^+ \bar{a}^+ (1-x) + \bar{A}_2^+ \bar{a}^{+2} (1-x) + \bar{A}_3^+ \bar{a}^+ (1-x)^2 + \bar{A}_4^+ \bar{a}^{+2} (1-x)^2].$$

Как показывают экспериментальные данные, для каждой пары веществ обычно существует такое значение концентрации, при которой диэлектрическая проницаемость, изменяющаяся обратно пропорционально L , достигает максимальных значений. Следовательно, коэффициент L в этой точке имеет минимум,

т.е. $\bar{L}'_0 = \bar{L}'_0^+ = 0$

$$\bar{L}'_0 = \bar{L}'_0 [\bar{A}_1 \bar{a} + \bar{A}_2 \bar{a}^2 + 2\bar{A}_3 \bar{a} x + 2\bar{A}_4 \bar{a}^2 x] = 0,$$

отсюда

$$\bar{X}_0 = - \frac{\bar{A}_1 + \bar{A}_2 \bar{a}}{2(\bar{A}_3 + \bar{A}_4 \bar{a})} \quad (11)$$

где X_0 - концентрация, соответствующая минимуму L .

Аналогично при больших концентрациях

$$\bar{X}_0 = 1 + \frac{\bar{A}_1 + \bar{A}_2 \bar{a}}{2(\bar{A}_3 + \bar{A}_4 \bar{a})} \quad (12)$$

Если предположить, что скорость изменения температуры ФП возросла до бесконечности ($\alpha \rightarrow \infty$), то $X_0 = 0$ для (II) и $X_0 = 1$ для (I2), откуда $A_2 = \bar{A}_2 = 0$. Если же добавляемая компонента по своим свойствам почти не отличается от основной, т.е. "раствор" фактически состоит из одной компоненты, то $X_0 = 1$ для (II) и $X_0 = 0$ для (I2). Отсюда

$$A_1 = -2A_3 \quad \text{и} \quad \bar{A}_1 = -2\bar{A}_3.$$

Тогда (II) и (I2) примут вид

$$\bar{X}_0 = \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{a}} \quad (13)$$

$$\bar{X}_0 = \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{a}} \quad (14)$$

где $\bar{A} = \frac{\bar{A}_1}{\bar{A}_3}$, а $\bar{A} = \frac{\bar{A}_4}{\bar{A}_3}$

В свяжем, что при получении выражений (13) и (14) были рассмотрены предельные случаи изменения концентрации от 0 до 1, то в принципе экстремальные значения концентрации могут быть в (13) больше чем 1/2, а в (14) меньше чем 1/2.

Учитывая условия, накладываемые на коэффициенты A_1 и A_2 , для первой части коэффициента L имеем следующие выражения.

$$\bar{L}_0 = \bar{L}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} x^2 (1 + \bar{A} \bar{a}) - 2 \bar{A}_3 \bar{a} x] \quad (15)$$

$$\bar{L}_0 = \bar{L}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1-x)^2 (1 + \bar{A} \bar{a}) - 2 \bar{A}_3 \bar{a} (1-x)] \quad (16)$$

При концентрации $X = 1/2$ выражения (15) и (16) можно свести

$$\bar{L}_0(1/2) = \bar{L}_0(1/2),$$

откуда

$$\frac{\bar{\lambda}_0}{\lambda_0} = \frac{4(1 - \bar{A}_3 \bar{a}) + \bar{A}_3 \bar{a}(1 + \bar{A} \bar{a})}{4(1 - \bar{A}_3 \bar{a}) + \bar{A}_3 \bar{a}(1 + \bar{A} \bar{a})}. \quad (17)$$

Это позволяет связать между собой с одной стороны \bar{A} , \bar{A}_3 , \bar{a} , $\bar{\lambda}_0$, а с другой - \bar{A} , \bar{A}_3 , \bar{a} и λ_0 .

В точке ФП зависимость коэффициента $\bar{\lambda}$ описывается с помощью (15) и (16), а в окрестности принимает следующий вид:

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} x^2 (1 + \bar{A} \bar{a}) - 2 \bar{A}_3 \bar{a} x] + \bar{\lambda}'_0 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{a} x), \quad (18)$$

$$\lambda = \lambda_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1-x)^2 (1 + \bar{A} \bar{a}) - 2 \bar{A}_3 \bar{a} (1-x)] + \lambda'_0 [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{a} (1-x)], \quad (19)$$

и имеет экстремальные значения при

$$\bar{x}_0 = \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\bar{\lambda}'_0}{2 \bar{\lambda}_0 \bar{A}_3} \right), \quad (20)$$

$$\lambda'_0 = 1 - \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\lambda'_0}{2 \lambda_0 \bar{A}_3} \right), \quad (21)$$

которые обращают (18) и (19) в

$$\bar{\lambda}_{\text{EXR}} = \bar{\lambda}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\bar{\lambda}'_0}{4 \bar{\lambda}_0 \bar{A}_3} \right) \right] + \bar{\lambda}'_0 \left[\tau - \bar{\theta}_0 + \frac{\bar{a}}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\bar{\lambda}'_0}{2 \bar{\lambda}_0 \bar{A}_3} \right) \right], \quad (22)$$

$$\lambda_{\text{EXR}} = \lambda_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\lambda'_0}{4 \lambda_0 \bar{A}_3} \right) \right] + \lambda'_0 \left[\tau - \bar{\theta}_0 + \frac{\bar{a}}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\lambda'_0}{2 \lambda_0 \bar{A}_3} \right) \right]. \quad (23)$$

Глава II. ПОВЕДЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПЕРВОГО РОДА

Рассматривая ФП первого рода (ФП_I), имеет смысл получить некоторые общие закономерности и соотношения, могущие быть полезными в дальнейшем. Учитывая, что в точке ФП_I термодинамический потенциал Ф_I равен Ф_{II}, из (3) следует

$$\frac{1}{8}(3\beta_1 + 4\gamma_1 P^2)P^4 = 0.$$

Так как рассматривается ФП_I, то

$$3\beta_1 + 4\gamma_1 P^2 = 0,$$

откуда с учетом (2) получаем

$$3\beta_1^2 = 18\lambda\gamma_1. \quad (24)$$

Следовательно, в точке ФП_I между собой жестко связаны коэффициенты термодинамического разложения λ , β_1 и γ_1 . Обычно принимается, что γ_1 есть постоянная, не зависящая ни от температуры, ни от концентрации. Тогда из (24) можно получить концентрационную зависимость для β_1 ,

$$\beta_1 = -4\sqrt{\frac{\lambda\gamma_1}{3}}. \quad (25)$$

§1. Поляризация

Из уравнения (2) для квадрата поляризации имеем выражение

$$P^2 = \frac{1}{2\gamma_1} [-\beta_1 + \sqrt{\beta_1^2 - 4\lambda\gamma_1}]. \quad (26)$$

Пренебрегая температурной зависимостью коэффициента β_1 , учитывая (24), имеем

$$P^2 = 2\sqrt{\frac{\lambda_0}{3\gamma_1}} + \sqrt{\frac{\lambda_0}{3\gamma_1} - \frac{\lambda_0}{\gamma_1}}. \quad (27)$$

Таким образом в окрестности температуры ФП

$$P^2 = 2 \sqrt{\frac{\bar{\alpha}_0}{3\gamma_1} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x]} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}_0}{3\gamma_1} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x]} - \frac{\bar{\alpha}_0 (T - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha} x)}{\gamma_1} \quad (29)$$

$$P^2 = 2 \sqrt{\frac{\bar{\alpha}_0^+}{3\gamma_1} [1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x)]} + \sqrt{\frac{\bar{\alpha}_0^+}{3\gamma_1} [1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x)]} - \frac{\bar{\alpha}_0^+ [T - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}^+ (1-x)]}{\gamma_1} \quad (29)$$

В точке ФП $\alpha'_0 = 0$, и из (27) получаем

$$P^2 = \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1}} \quad (30)$$

$$P^2 = \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x]} \quad (31)$$

$$P^2 = \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0^+}{\gamma_1} [1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x)]} \quad (32)$$

Выражения (31) и (32) описывают поведение P^2 в точке ФП в зависимости от концентрации и при экстремальном значении концентрации (I3) и (I4) имеют значения

$$\bar{P}_0^2 = \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \right]} \quad (33)$$

$$\bar{P}_0^{+2} = \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0^+}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+}{1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+} \right]} \quad (34)$$

§2. Диэлектрическая проницаемость

При рассмотрении ϵ удобно ввести величину, обратную диэлектрической проницаемости

$$\xi_{ij} = \frac{2\pi}{\epsilon_{ij}}$$

Тогда для параэлектрической фазы имеем

$$\xi_{xx} = \xi_{yy} = \xi_{zz} = \mathcal{L}$$

Учитывая (18) и (19), для ξ_{ij} в окрестности точки ФПІ получаем

$$\bar{\xi}_{xx} = \bar{d}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A} \bar{a}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} x] + \bar{d}'_0 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{a} x), \quad (35)$$

$$\bar{\xi}'_{xx} = \bar{d}_0^+ [1 + \bar{A}_3^+ \bar{a}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{a}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{a}^+ (1-x)] + \bar{d}'_0^+ [\tau - \bar{\theta}_0^+ + \bar{a}^+ (1-x)]. \quad (36)$$

При экстремальных значениях концентрации (20) и (21), выражения (35) и (36) преобразуются к виду

$$\bar{\xi}_{x x_0} = \bar{d}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\bar{d}_0'^2}{4 \bar{d}_0^2 \bar{A}_3^2} \right) \right] + \bar{d}'_0 \left[\tau - \bar{\theta}_0 + \frac{\bar{a}}{1 + \bar{A} \bar{a}} \left(1 - \frac{\bar{d}_0'}{2 \bar{d}_0 \bar{A}_3} \right) \right], \quad (37)$$

$$\bar{\xi}'_{x x_0} = \bar{d}_0^+ \left[1 - \frac{\bar{A}_3^+ \bar{a}^+}{1 + \bar{A}^+ \bar{a}^+} \left(1 - \frac{\bar{d}_0'^2}{4 \bar{d}_0^2 \bar{A}_3^2} \right) \right] + \bar{d}'_0^+ \left[\tau - \bar{\theta}_0^+ + \frac{\bar{a}^+}{1 + \bar{A}^+ \bar{a}^+} \left(1 - \frac{\bar{d}_0'}{2 \bar{d}_0 \bar{A}_3} \right) \right]. \quad (38)$$

В точке ФПІ в (35) и (36) вторые слагаемые обращаются в ноль, откуда

$$\bar{\xi}_{xx} = \bar{d}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A} \bar{a}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} x], \quad (39)$$

$$\bar{\xi}'_{xx} = \bar{d}_0^+ [1 + \bar{A}_3^+ \bar{a}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{a}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{a}^+ (1-x)]. \quad (40)$$

Выражения (39) и (40) описывают поведение максимумов ξ в зависимости от концентрации. При значениях концентрации (13) и (14) имеем

$$\bar{\xi}_{x x_0} = \bar{d}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A} \bar{a}} \right], \quad (41)$$

$$\bar{\xi}'_{x x_0} = \bar{d}_0^+ \left[1 - \frac{\bar{A}_3^+ \bar{a}^+}{1 + \bar{A}^+ \bar{a}^+} \right]. \quad (42)$$

Характер экстремума (максимум или минимум) выражений (37), (38) в окрестности точки ФПІ и (41) и (42) в самой точке ФПІ зависит от знака

$$\xi^{(n)} = \alpha_0 A_3 \alpha (1 + A\alpha). \quad (43)$$

Для тетрагональной фазы

$$\xi_{zz} = -2(2\alpha + \beta, \rho^2),$$

или, учитывая (24) и (30), в точке ОПИ получаем $\xi_{zz} = 4\alpha$, т.е. поведение аналогично (39), (40), а при экстремальном значении концентрации (13), (14) аналогично (41) и (42), но с коэффициентом 4. В окрестности точки ОПИ ξ_{zz} с учетом (24) преобразуется в виду

$$\xi_{zz} = 4 \left[\frac{\alpha_0}{3} + 2\sqrt{\frac{\alpha_0}{3} \left(\frac{\alpha_0}{3} - \alpha_0' \right) - \alpha_0'} \right], \quad (44)$$

т.е. для больших и малых концентраций с учетом (15) и (16) получаем

$$\xi_{zz} = 4 \left[\frac{\alpha_0}{3} \left\{ 1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x \right\} - \alpha_0' [T - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha} x] + \right. \\ \left. + 2\sqrt{\frac{\alpha_0}{3} \left\{ 1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x \right\} \left\{ \frac{\alpha_0}{3} \left[1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x \right] - \alpha_0' (T - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha} x) \right\}} \right], \quad (45)$$

$$\xi_{zz} = 4 \left[\frac{\alpha_0^+}{3} \left\{ 1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x) \right\} - \alpha_0'^+ [T - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}^+ (1-x)] + \right. \\ \left. + 2\sqrt{\frac{\alpha_0^+}{3} \left[1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x) \right] - \alpha_0'^+ [T - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}^+ (1-x)]} \times \right. \\ \left. \times \sqrt{\frac{\alpha_0^+}{3} \left[1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x) \right]} \right]. \quad (46)$$

Компоненту ξ_{zz} называют продольной, а $\xi_{xx} = \xi_{yy}$ поперечными, которые равны $\xi_{xx} = (\beta_2 + \gamma_2 \rho^2) \rho^2$. В точке ОПИ с учетом (24)

$$\xi_{xx} = (\beta_2 + \gamma_2 \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1}}) \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1}}. \quad (47)$$

При малых концентрациях зависимость от концентрации имеет вид

$$\xi_{xx} = [\beta_2 + \gamma_2 \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1} \left[1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x \right]}] \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1} \left[1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x \right]}, \quad (48)$$

а для больших концентраций

$$\xi_{xx}^+ = \left[\beta_2 + \gamma_2 \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} \left[1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}) (1-x)^2 - 2\bar{A}_3 \bar{\alpha} (1-x) \right]} \right] \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} \left[1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}) (1-x)^2 - 2\bar{A}_3 \bar{\alpha} (1-x) \right]} \quad (49)$$

Проведем исследование экстремальных значений ξ_{xx} в точке ФП. Для этого преобразуем (47):

$$\xi_{xx} = \sqrt{\frac{3\beta_2^2}{\gamma_1}} \sqrt{\alpha} + \frac{3\gamma_2}{\gamma_1} \alpha,$$

$$\xi_{xx}^{(0)} = \alpha \left[\frac{3\gamma_2}{\gamma_1} + \sqrt{\frac{3\beta_2^2}{4\gamma_1}} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right] = 0.$$

Рассмотрим сначала случай, когда $\alpha^{(0)} = 0$. Тогда выражения (48) и (49) преобразуются к виду

$$\bar{\xi}_{xx} = \left[\beta_2 + \gamma_2 \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}} \right]} \right] \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}} \right]}, \quad (50)$$

$$\bar{\xi}_{xx}^+ = \left[\beta_2 + \gamma_2 \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}} \right]} \right] \sqrt{\frac{3\bar{\alpha}_0}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}} \right]}. \quad (51)$$

Знак второй производной покажет какой экстремум в случае (50) и (51) будем иметь.

$$\xi^{(0)} = 2 A_3 \alpha (1 + A_3 \alpha) \left[\frac{3\gamma_2}{\gamma_1} + \sqrt{\frac{3\beta_2^2}{4\gamma_1}} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right], \quad (52)$$

причем учтено, что $\alpha^{(0)} = 0$.

Если, рассматривать случай, когда

$$\alpha = \frac{\gamma_1}{4\beta_2} \left(\frac{\beta_2}{\gamma_2} \right)^2,$$

то (48) и (49) принимают вид

$$\xi_{xx} = \frac{3\beta_2^2}{4\gamma_2}. \quad (53)$$

Теперь для больших и для малых концентраций (53) едино, так как определяется конкретным значением α . Вторая производная $\xi_{xx}^{(0)}$ в этом случае имеет вид

$$\xi_{xx}^{(0)} = -\alpha^{(0)2} \sqrt{\frac{3}{4\gamma_1}} \cdot \frac{\beta_2}{2\sqrt{\alpha^3}},$$

а так как из условий устойчивости $\alpha > 0$, $\gamma_1 > 0$, $\beta_1 > 0$ то $\xi_{xx}^{(0)} < 0$ и (53) соответствует максимуму. Можно найти концентрацию, при которой ξ_{xx} принимает значение (53):

$$\frac{\gamma_1 \left(\frac{\beta_1}{\delta^2}\right)^2}{12} = \bar{\alpha}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x],$$

откуда

$$X = \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{1 + \bar{A} \bar{\alpha}}{\bar{A}_3 \bar{\alpha}} \left\{ 1 - \frac{\gamma_1}{12 \bar{\alpha}_0} \left(\frac{\beta_1}{\delta^2}\right)^2 \right\}} \right]. \quad (54)$$

Аналогично для больших концентраций

$$X = 1 - \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{1 + \bar{A} \bar{\alpha}}{\bar{A}_3 \bar{\alpha}} \left\{ 1 - \frac{\gamma_1}{12 \bar{\alpha}_0} \left(\frac{\beta_1}{\delta^2}\right)^2 \right\}} \right]. \quad (55)$$

Так как разложение по концентрации коэффициента $\bar{\alpha}_0$ достаточно точно лишь в окрестности точек $x = 0$ и $x = 1$, то в (54) и (55) следует брать лишь знак минус.

В окрестности ФП ξ_{xx} не выписано из-за громоздкости выражений.

§3. Тензор пьезомодулей

Для параэлектрической фазы имеет место равенство нулю всех компонент тензора пьезомодулей, а для тетрагональной фазы

$$d_{33} = -\frac{\alpha_1 P^2}{4\alpha + 2\beta_1 P^2}.$$

В точке ФП, учитывая (24) и (30), получим

$$d_{33} = \frac{\alpha_1 \sqrt[4]{3}}{4} \frac{1}{\delta^2} \frac{1}{\sqrt{\alpha^3}}. \quad (56)$$

Обозначая через

$$C_{33} = \frac{\alpha_1 \sqrt[4]{3}}{4} \frac{1}{\delta^2},$$

для малых концентраций имеем

$$\bar{d}_{33} = \frac{C_{33}}{\left\{ \bar{\alpha}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x] \right\}^{3/4}}. \quad (57)$$

Аналогично для больших концентраций

$$d_{33}^{\dagger} = \frac{C_{33}}{\left\{ \bar{d}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A}_3 \bar{a}) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} (1-x)] \right\}^{3/4}} \quad (58)$$

Следует отметить, что при концентрациях (13) и (14) пьезомодуль d_{33} имеет экстремальное значение, равное

$$\bar{d}_{330} = \frac{C_{33}}{\left\{ \bar{d}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}_3 \bar{a}} \right] \right\}^{3/4}} \quad (59)$$

$$d_{330}^{\dagger} = \frac{C_{33}}{\left\{ \bar{d}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}_3 \bar{a}} \right] \right\}^{3/4}} \quad (60)$$

Пьезомодули $d_{31} = d_{32}$ выражаются в точке ФП аналогично d_{33} , но только вместо коэффициента \bar{a} , будет \bar{a}_2 . В окрестности точки ФП концентрационная зависимость не приводится из-за громоздкости формул.

§4. Влияние поля на свойства твердых растворов вблизи точки фазового перехода первого рода

Если для нахождения поляризации в отсутствие поля было необходимо решить уравнение (2), то в данном случае оно переходит к виду

$$\gamma_1 P^5 + \beta_1 P^3 + \alpha P = \frac{E}{\epsilon_2} \quad (56)$$

Его решение ищется через поправки к решению в отсутствие поля, т.е.

$$P = P_0 + AE + BE^2, \quad (57)$$

где P_0 — поляризация без поля.

Подставляя (57) в (56) и ограничиваясь членами по E не выше второй, получим

$$A = -\frac{1}{4(2\alpha + \beta, \rho_3^2)}, \quad B = -\frac{1}{52\rho_3} \frac{7\rho_3 \rho_3^2 + 10\alpha}{(2\alpha + \beta, \rho_3^2)^{3/2}}$$

которые в точке ФПІ принимают значение

$$A = \frac{1}{8\alpha_0}, \quad B = -\frac{9}{128} \frac{1}{\alpha_0^{3/4} \rho_3}$$

или учитывая (30),

$$B = -\frac{9}{128} \sqrt{\frac{\gamma_1}{3}} \frac{1}{\alpha_0^{3/4}}$$

Тогда поляризация выражается в следующем виде

$$P = P_3 + \frac{E}{8\alpha_0} - \frac{9}{128} \sqrt{\frac{\gamma_1}{3}} \frac{E^2}{\alpha_0^{3/4}} \quad (58)$$

Из (58) очевидно, что при $E = \frac{8}{9} \sqrt{\frac{3\alpha_0^5}{\gamma_1}}$ (58) принимает экстремальное значение

$$P_0^E = \frac{19}{18} \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1}} \quad (59)$$

Причем (59) является максимумом, так как

$$P^{(4)} = -\frac{9}{128} \sqrt{\frac{\gamma_1}{3}} \frac{2}{\alpha_0^{3/4}},$$

т.е. меньше нуля.

Учитывая (15) и (16), получаем

$$\bar{P}_0^E = \frac{19^4}{18} \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^4 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x]} \quad (60)$$

$$\bar{P}_0^E = \frac{19^4}{18} \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1-x)]} \quad (61)$$

Для данного экстремального значения поля существуют экстремальные значения концентрации (13), (14), при которых (60) и (61) преобразуются к виду

$$\bar{P}_{\infty}^{E,x} = \frac{19^4}{18} \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \right]} \quad (62)$$

$$\bar{P}_{\infty}^{E,R} = \frac{19^4}{18} \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\gamma_1} \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \right]} \quad (63)$$

Поляризация в окрестности точки ФП может быть представлена по формуле (57), но из-за громоздкости выражения не приводится.

Дифференцируем (57) при температуре ФП получим диэлектрическую проницаемость для тетрагональной фазы

$$\epsilon_{12}^I = \frac{\pi}{2L_0} - \frac{9\pi E}{16P_3L_0^2}$$

Значение ϵ_{12}^I для параэлектрической фазы, если ограничиться по E линейными членами, сохранит прежнее значение $\frac{\pi}{2L_0}$, откуда значен $\Delta\epsilon_{12}$ в точке ФП будет иметь вид

$$\Delta\epsilon_{12} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{L_0} + \frac{9\pi E}{16} \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{1}{L_0^{3/2}} \quad (64)$$

с учетом (24) и (30). Величина $\Delta\epsilon_{12}$ имеет экстремальные значения в двух случаях

1) $L_0^{(1)} = 0,$

2) $L_0 = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} \left(\frac{E}{4}\right)^{2/3} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3},$

которые определяются из уравнения

$$\Delta\epsilon_{12}^{(1)} = -\frac{3\pi}{2} L_0^{(1)} \left[\frac{1}{L_0^{(1)}} + \frac{9}{32} E \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{1}{L_0^{(1)3/2}} \right] = 0.$$

Для анализа экстремумов необходимо иметь вторую производную

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{12}^{(1)} = & -\frac{3\pi}{2} L_0^{(1)} \left[\frac{1}{L_0^{(1)}} + \frac{9}{32} E \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{1}{L_0^{(1)3/2}} \right] + \\ & + \frac{3\pi}{2} L_0^{(1)2} \left[\frac{2}{L_0^{(1)3}} + \frac{9 \cdot 15}{32 \cdot 4} E \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{1}{L_0^{(1)5/2}} \right]. \end{aligned}$$

В случае первого экстремума ($L_0^{(1)} = 0$) второе слагаемое в $\Delta\epsilon_{12}^{(1)}$ равно нулю и, учитывая, что $L_0 > 0$, получаем

$$\text{Sign}(\Delta\epsilon_{12}^{(1)}) = -\text{Sign}(L_0^{(1)}),$$

т.е. от знака

$$\bar{\eta} = -2\bar{A}_3\bar{a}(1+\bar{A}\bar{a})$$

для малых концентраций и от знака

$$\bar{\epsilon} = -\epsilon, \bar{\epsilon} (1 + \bar{A}\bar{a})$$

для больших концентраций. Скачок диэлектрической проницаемости в случае малых концентраций будет

$$\Delta \bar{\epsilon}_{12} = \frac{3\pi}{2} \left[\frac{1}{\bar{L}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}\bar{a}} \right]} + \frac{3E}{8} \sqrt{\frac{\bar{r}}{3}} \left[\frac{1}{\bar{L}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}\bar{a}} \right]} \right]^{3/4}} \right] \quad (65)$$

и для больших концентраций

$$\Delta \bar{\epsilon}_{12}^+ = \frac{3\pi}{2} \left[\frac{1}{\bar{L}_0^+ \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}\bar{a}} \right]} + \frac{3E}{8} \sqrt{\frac{\bar{r}}{3}} \left[\frac{1}{\bar{L}_0^+ \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}\bar{a}} \right]} \right]^{3/4}} \right] \quad (66)$$

Для второго экстремума из вида $\Delta \bar{\epsilon}_{12}^{(1)}$ очевидно, что имеет место минимум скачка диэлектрической проницаемости, равного

$$\Delta \bar{\epsilon}_{12} = \frac{13\pi}{4} \left(\frac{3}{2} \right)^{-1/5} \left(\frac{E}{4} \right)^{-1/5} \left(\frac{\bar{r}}{3} \right)^{-1/5} \quad (67)$$

Концентрацию, при которой имеет место минимум $\Delta \bar{\epsilon}_{12}$, можно найти из уравнений

$$\bar{L}_0 \left[1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A}\bar{a}) x^2 - 2\bar{A}_3 \bar{a} x \right] = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/5} \left(\frac{E}{4} \right)^{4/5} \left(\frac{\bar{r}}{3} \right)^{1/5} \quad (68)$$

$$\bar{L}_0^+ \left[1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A}\bar{a}) (1-x)^2 - 2\bar{A}_3 \bar{a} (1-x) \right] = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/5} \left(\frac{E}{4} \right)^{4/5} \left(\frac{\bar{r}}{3} \right)^{1/5} \quad (69)$$

откуда для малых концентраций

$$x = \frac{1}{1 + \bar{A}\bar{a}} \left[1 \pm \sqrt{\bar{A}_3 \bar{a} - (1 + \bar{A}\bar{a}) \left\{ 1 - \left(\frac{3}{2} \right)^{1/5} \left(\frac{E}{4} \right)^{4/5} \left(\frac{\bar{r}}{3} \right)^{1/5} \right\}} \right] \quad (70)$$

а для больших концентраций

$$x = 1 - \frac{1}{1 + \bar{A}\bar{a}} \left[1 \pm \sqrt{\bar{A}_3 \bar{a} - (1 + \bar{A}\bar{a}) \left\{ 1 - \left(\frac{3}{2} \right)^{1/5} \left(\frac{E}{4} \right)^{4/5} \left(\frac{\bar{r}}{3} \right)^{1/5} \right\}} \right] \quad (71)$$

Аналогично (54) и (55) в (70) и (71) необходимо брать решения только со знаком минус, так как разложения по концентрации достаточно точны лишь в окрестности нуля и единицы.

§5. Расчет энтропии

Рассмотрим скачок энтропии в точке ФП и обозначим производную по температуре " . ", а производную по концентрации " , ". Так как

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P,$$

то с учетом (3) для тетрагональной фазы получим

$$S_{II} = S_0 - \frac{1}{6} \{ [4\lambda + \beta_1 P^2 + \beta_2 P^2] + [4\lambda + \beta_1 P^2] P^2 \}. \quad (72)$$

Так как нас интересует значение энтропии в точке ФП, то из (3) следует, что $4\lambda + \beta_1 P = 0$, поэтому

$$S_{II} = S_0 - \frac{1}{6} [4\lambda + \beta_1 P_0^2 + \beta_2 P_0^2] P_0^2, \quad (73)$$

где P_0 - поляризация в точке ФП. Учитывая (26) имеем

$$P^2 = \frac{1}{2\gamma_1} \left[-\beta_1 + \frac{\beta_1 \beta_2 - 2\lambda \gamma_1}{\sqrt{\beta_1^2 - 4\lambda \beta_1}} \right]$$

или, учитывая (24),

$$\beta_1 P^2 = 2 \left[\lambda + \beta_1 \sqrt{\frac{3\lambda}{\gamma_1}} \right], \quad (73a)$$

откуда с учетом (30) получим (73) в виде

$$S_{II} = S_0 - \frac{1}{2} \left[2\lambda \sqrt{\frac{3}{\gamma_1}} \sqrt{\lambda + \frac{3\beta_1}{\gamma_1} \lambda} \right]. \quad (74)$$

Тогда скачок энтропии в точке ФП будет выражаться как

$$\Delta \bar{S}_{12} = \bar{S}_1 \sqrt{\bar{\alpha}_0 [(1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}) (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) \lambda^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} \lambda]} + \bar{S}_2 \bar{\alpha}_0 [(1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}) (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) \lambda^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} \lambda], \quad (75)$$

для малых концентраций и

$$\Delta \bar{S}_{12}^+ = \bar{S}_1^+ \sqrt{\bar{\alpha}_0^+ [(1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+) (1 + \bar{A} \bar{\alpha}^+) \lambda^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+ \lambda]} + \bar{S}_2^+ \bar{\alpha}_0^+ [(1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+) (1 + \bar{A} \bar{\alpha}^+) \lambda^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+ \lambda] \quad (76)$$

для больших концентраций. Величина $\Delta \bar{S}_{12}$ имеет экстремальное значение при $\lambda^{(0)} = C$. Тогда (75) и (76) переходят соответственно в

$$\Delta \bar{S}_{12} = \bar{S}_1 \sqrt{1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}}} + \bar{S}_2 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \right], \quad (77)$$

$$\Delta \bar{S}_{12} = \bar{S}_1 \sqrt{1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}}} + \bar{S}_2 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{\alpha}}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \right], \quad (78)$$

где

$$\bar{S}_1 = \bar{L} \sqrt{\frac{3}{\gamma_1}}, \quad \bar{S}_1^+ = \bar{L}^+ \sqrt{\frac{3}{\gamma_1}}, \quad \bar{S}_2 = \frac{3 \bar{\beta}_1}{2 \gamma_1}, \quad \bar{S}_2^+ = \frac{3 \bar{\beta}_1^+}{2 \gamma_1}.$$

Однако возможно и другое экстремальное значение скачка энтропии, имеющего место при

$$L = \frac{S_1^2}{4 S_2^2},$$

причем это будет максимум, если $L > 0$ и минимум в противоположном случае.

Тогда (75) и (76) переходят в следующие выражения

$$\Delta \bar{S}_{12} = - \frac{\bar{\alpha}^2}{2 \bar{\beta}_1} = - \frac{\bar{\alpha}_0^2}{2 \bar{\beta}_{10}}, \quad (79)$$

$$\Delta \bar{S}_{12}^+ = - \frac{\bar{\alpha}_0^{+2}}{2 \bar{\beta}_{10}^+}. \quad (80)$$

Значения концентрации, при которой имеет место (79) и (80), находятся аналогично (70), (71) и имеют вид

$$x = \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \left[1 - \sqrt{\bar{A}_3 \bar{\alpha} - (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) \left[1 - \frac{\bar{\gamma}_1}{3 \bar{\alpha}_0} \left(\frac{\bar{\alpha}_0}{\bar{\beta}_{10}} \right)^2 \right]} \right], \quad (81)$$

$$x = 1 - \frac{1}{1 + \bar{A} \bar{\alpha}} \left\{ 1 - \sqrt{\bar{A}_3 \bar{\alpha} - (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) \left[1 - \frac{\bar{\gamma}_1}{3 \bar{\alpha}_0} \left(\frac{\bar{\alpha}_0}{\bar{\beta}_{10}} \right)^2 \right]} \right\}. \quad (82)$$

Используя (75) и (76) можно получить зависимость теплоты ФП от концентрации

$$\bar{Q}_{12} = \frac{\bar{\theta}_0 - \bar{\alpha} x}{2} \left[\frac{2 \bar{\alpha}_0}{\sqrt{\gamma_1}} \sqrt{3 \bar{\alpha}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x]} + \frac{3 \bar{\beta}_{10} \bar{\alpha}_0}{\bar{\gamma}_1} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x] \right], \quad (83)$$

$$\bar{Q}_{12}^+ = \frac{\bar{\theta}_0^+ - \bar{\alpha}^+ (1-x)}{2} \left[\frac{2 \bar{\alpha}_0^+}{\sqrt{\gamma_1^+}} \sqrt{3 \bar{\alpha}_0^+ [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A} \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+ (1-x)]} + \frac{3 \bar{\beta}_{10}^+ \bar{\alpha}_0^+}{\bar{\gamma}_1^+} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A} \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha}^+ (1-x)] \right]. \quad (84)$$

§6. Расчет теплоемкости

Интересно также рассмотреть поведение теплоемкости в точке ФП в зависимости от концентрации. Для этого необходимо получить Φ . Используя (3) и (72) имеем

$$\ddot{\Phi}_{II} = \ddot{\Phi}_I + \frac{1}{6} \{ [2\dot{\beta}_1 \dot{\rho}^2 + \dot{\beta}_1 \ddot{\rho}^2] \rho^2 + 2[4\dot{\lambda} + \dot{\beta}_1 \rho^2 + \dot{\beta}_1 \ddot{\rho}^2] \dot{\rho}^2 + [4\dot{\lambda} + \dot{\beta}_1 \rho^2] \ddot{\rho}^2 \}.$$

Здесь учтено, что $\ddot{\lambda} = 0$ и $\ddot{\beta}_1 = 0$. Принимая во внимание, что в точке ФП $4\dot{\lambda} + \dot{\beta}_1 \rho^2 = 0$, получим

$$\ddot{\Phi}_{II} = \ddot{\Phi}_I + \frac{1}{6} \{ [2\dot{\beta}_1 \dot{\rho}^2 + \dot{\beta}_1 \ddot{\rho}^2] \rho^2 + 2[4\dot{\lambda} + \dot{\beta}_1 \rho^2 + \dot{\beta}_1 \ddot{\rho}^2] \dot{\rho}^2 \}. \quad (85)$$

Используя (73а) для третьего слагаемого (85), имеем

$$2[4\dot{\lambda} + \dot{\beta}_1 \rho^2 + \dot{\beta}_1 \ddot{\rho}^2] \dot{\rho}^2 = -3 \frac{2\dot{\lambda}^2 + 3\dot{\lambda}\dot{\beta}_1 \sqrt{\frac{3d}{r}} + \dot{\beta}_1^2 \frac{3d}{r}}{\sqrt{\frac{d}{r}}}. \quad (86)$$

Из (26) с учетом (24) легко получить ρ^2

$$\rho^2 = - \frac{d\dot{\beta}_1^2 + d^2 r + 4\dot{\lambda}\dot{\beta}_1 \sqrt{\frac{d}{r}}}{\frac{4}{3} d r \sqrt{\frac{d}{r}}}. \quad (87)$$

Тогда из (87), (73а) и (24) для второго слагаемого (85) получаем

$$[\dot{\beta}_1 \dot{\rho}^2 + 2\dot{\beta}_1 \ddot{\rho}^2] \rho^2 = 3 \frac{d^2 + d\dot{\beta}_1 \sqrt{\frac{3d}{r}}}{\sqrt{\frac{d}{r}}}. \quad (88)$$

Учитывая (86) и (88) для (85), можно получить конечный результат

$$\ddot{\Phi}_{II} = \ddot{\Phi}_I - \frac{1}{2} \frac{(d + \dot{\beta}_1 \sqrt{\frac{3d}{r}})^2}{\sqrt{\frac{d}{r}}}. \quad (89)$$

Из (89) легко получить теплоемкость в точке ФІІ и скачок теплоемкости:

$$\Delta \bar{C} = (\bar{\theta}_0 - \bar{\alpha}x) \sqrt{\frac{3}{4\gamma}} \frac{\{\bar{d}_0' - \beta_{10}' \sqrt{\frac{3\bar{d}_0'}{\gamma}} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2\bar{A}_3 \bar{\alpha} x]\}^2}{\sqrt{\bar{d}_0' [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2\bar{A}_3 \bar{\alpha} x]}} \quad (90)$$

при малых концентрациях и

$$\Delta \bar{C}^+ = \{\bar{\theta}_0^+ - \bar{\alpha}^+(1-x)\} \sqrt{\frac{3}{4\gamma}} \frac{\{\bar{d}_0^+ - \beta_{10}^+ \sqrt{\frac{3\bar{d}_0^+}{\gamma}} [1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2\bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x)]\}^2}{\sqrt{\bar{d}_0^+ [1 + \bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1 + \bar{A}^+ \bar{\alpha}^+) (1-x)^2 - 2\bar{A}_3^+ \bar{\alpha}^+ (1-x)]}} \quad (91)$$

для больших концентраций.

§7. Зависимость температуры фазового перехода первого рода от давления

При наличии упругих напряжений термодинамический потенциал можно записать в виде

$$\Phi = \Phi_0 + d_1 P_x^2 + d_2 P_y^2 + d_3 P_z^2 + \frac{1}{2} \beta_1 P^4 + \beta_2 [P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_z^2 P_x^2] + \\ + \gamma_3 P^6 + \gamma_2 [P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_x^2 + P_z^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2)] + \gamma_1 P_x^2 P_y^2 P_z^2,$$

где $d_1 = d - \kappa_1 \sigma_{11} - \kappa_2 (\sigma_{22} + \sigma_{33})$,
 $d_2 = d - \kappa_1 \sigma_{22} - \kappa_2 (\sigma_{33} + \sigma_{11})$,
 $d_3 = d - \kappa_1 \sigma_{33} - \kappa_2 (\sigma_{11} + \sigma_{22})$.

Если выбрать случай равномерного всестороннего давления, т.е. $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -p$, то $d_1 = d_2 = d_3 = d + (\kappa_1 + 2\kappa_2)P$ или, обозначив через $\kappa = \kappa_1 + 2\kappa_2$, получим $d_1 = d_2 = d_3 = d + \kappa P$. Если коэффициент разложения термодинамического потенциала в отсутствие давления обозначить через d_0 , а при наличии давления через d , то получим выражение (I), но только d уже зависит от давления. Поэтому все соотношения, полученные во II главе могут быть рассмотрены и при наличии давления, если учитывать в d зависимость от давления.

Так как в точке ФІІ имеет место условие $\Phi_I = \Phi_{II}$, то дифференцируя это равенство, получим

$d\varphi_{II} = \left(\frac{\partial \varphi_{II}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \varphi_{II}}{\partial p}\right)_T dp + d\varphi_I = d\varphi_I$,
откуда, учитывая (2),

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{\alpha}{\lambda + \frac{\beta^2}{2} \beta_1 + \frac{\beta_1^2}{3} \gamma_1} \quad (92)$$

Концентрационную зависимость коэффициента λ нет основания считать иной, чем (15) и (16), только в этом случае

$$\lambda = (\lambda_0 + \alpha p) f(x), \quad (93)$$

что равносильно допущению, что зависимость α от концентрации такая же, как и (15) и (16). Используя (30) и вводя обозначения:

$$B_1 = \lambda, \quad B_2 = \frac{\beta_1}{2} \sqrt{\frac{3}{\gamma_1}}, \quad B_3 = \frac{\gamma_1}{\beta_1},$$

для (92) получим следующую зависимость

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{\alpha f(x)}{B_1 + B_2 \sqrt{(\lambda_0 + \alpha p) f(x)} + B_3 (\lambda_0 + \alpha p) f(x)} \quad (94)$$

Зависимость температуры ФП от давления и одновременно от концентрации, так как учитывая зависимость коэффициента λ от концентрации, может быть получена в явном виде путем интегрирования (94) и учитывая, что и при отсутствии примесей и давления $T = \theta_0$. Отсюда получаем

$$T = \frac{\sqrt{3} \beta_1}{2 \gamma_1} \frac{1}{\sqrt{\frac{3\beta_1^2}{4} - 4\alpha\gamma_1}} \left\{ \ln \left| \frac{\frac{2\gamma_1}{\sqrt{\beta_1}} \sqrt{(\lambda_0 + \alpha p) f(x)} + \frac{\beta_1 \sqrt{3}}{2} - \sqrt{\frac{3\beta_1^2}{4} - 4\alpha\gamma_1}}{\frac{2\gamma_1}{\sqrt{\beta_1}} \sqrt{(\lambda_0 + \alpha p) f(x)} + \frac{\beta_1 \sqrt{3}}{2} + \sqrt{\frac{3\beta_1^2}{4} - 4\alpha\gamma_1}} \right| - \right. \\ \left. - \ln \left| \frac{\frac{2\gamma_1}{\sqrt{\beta_1}} \sqrt{\lambda_0} + \frac{\beta_1 \sqrt{3}}{2} - \sqrt{\frac{3\beta_1^2}{4} - 4\alpha\gamma_1}}{\frac{2\gamma_1}{\sqrt{\beta_1}} \sqrt{\lambda_0} + \frac{\beta_1 \sqrt{3}}{2} + \sqrt{\frac{3\beta_1^2}{4} - 4\alpha\gamma_1}} \right| \right\} + \\ + \frac{\gamma_1}{\beta_1} \left\{ \ln \left| \lambda + \frac{\beta_1}{2} \sqrt{\frac{3}{\gamma_1}} \sqrt{\lambda_0} + \frac{\gamma_1 \lambda_0}{\beta_1} \right| - \ln \left| \lambda + \frac{\beta_1}{2} \sqrt{\frac{3}{\gamma_1}} (\lambda_0 + \alpha p) f(x) + \right. \right. \quad (95)$$

$$+\frac{\beta_1}{\beta_1} (\alpha_0 + \alpha p) f(x) \} + \theta_0.$$

Однако выражение (95) громоздко и какуи-либо простую зависимость проследить здесь достаточно трудно. Можно несколько упростить (95), сделав определенные предположения. В (92) входят три производные по температуре (λ , β_1 и β_2). Но обычно $\gamma = \text{const}$ во всех рассуждениях, тогда вместо (92) будем иметь

$$\frac{dT}{dp} = - \frac{\alpha}{\lambda + \frac{p^2}{2} \beta_1} \quad (96)$$

и

$$T = \frac{4\beta_1}{2\beta_1} \left\{ \frac{\beta_1}{2} \sqrt{\frac{3}{\beta_1}} \left[\sqrt{(\alpha_0 + \alpha p) f(x)} - \sqrt{\alpha_0} \right] - \lambda \ln \left| \frac{\lambda + \frac{\beta_1}{2} \sqrt{\frac{3(\alpha_0 + \alpha p) f(x)}{\beta_1}}}{\lambda + \frac{\beta_1}{2} \sqrt{\frac{3\alpha_0}{\beta_1}}} \right| \right\} + \theta_0. \quad (97)$$

Если же ограничиться весьма грубым приближением $\beta_1 = \beta_2 = 0$, то получим явно линейную зависимость

$$T = \theta_0 - \frac{\alpha}{\lambda} p. \quad (98)$$

Глава III. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА

В случае ФII второго рода (ФIII) в отличие от ФII не равенства термодинамических потенциалов в точке ФII не удается получить связи между коэффициентами разложения термодинамического потенциала. Следовательно, сделав определенные предположения относительно зависимости коэффициента λ от концентрации их нельзя автоматически перенести на другие коэффициенты. Поэтому в этом случае будем считать коэффициенты $\beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ - постоянными, а зависимость от концентрации описывать выражениями (8) и (9).

§1. Поляризация

Квадрат поляризации в случае ФПІІ легко получить, переписав (26) в следующем виде

$$P^2 = -\frac{A_1}{2\gamma_1} + \sqrt{\frac{A_1^2}{4\gamma_1^2} - \frac{A_1}{\gamma_1}} \quad (99)$$

или, вводя постоянную $B = \frac{A_1}{2\gamma_1}$ и учитывая (8) и (9), имеем

$$\bar{P}^2 = \sqrt{B^2 - \frac{\bar{A}_0'}{\gamma_1} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)} - B \quad (100)$$

для малых концентраций и

$$\bar{P}^2 = \sqrt{B^2 - \frac{\bar{A}_0'}{\gamma_1} [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x)]} \quad (101)$$

для больших концентраций. Влияние концентрации на P^2 легко получить, взяв производную

$$\bar{P}^{2(0)} = \frac{-\frac{\bar{A}_0'}{\gamma_1} \bar{\alpha}}{2\sqrt{B^2 - \frac{\bar{A}_0'}{\gamma_1} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)}} \quad (102)$$

$$\bar{P}^{2(0)} = \frac{-\frac{\bar{A}_0'}{\gamma_1} \bar{\alpha}}{2\sqrt{B^2 - \frac{\bar{A}_0'}{\gamma_1} [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x)]}} \quad (103)$$

где $\bar{A}_0 < 0$, $\bar{A}_0' < 0$, $\gamma_1 > 0$. Поэтому скорость изменения зависит от знака $\bar{\alpha}$ и $\bar{\alpha}'$ соответственно. Следовательно, примесей могут как увеличивать, так и уменьшать поляризацию.

§2. Диэлектрическая проницаемость

Аналогично (35) и (36) удобно ввести величину обратную диэлектрической проницаемости. Тогда для параэлектрической фазы имеем

$$\bar{\xi}_{xx} = \bar{L}_0' (T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}_x), \quad (104)$$

$$\bar{\xi}_{xx}^+ = \bar{L}_0^+ [T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}(1-x)]. \quad (105)$$

Для тетрагональной фазы зависимость от концентрации более сложная

$$\bar{\xi}_{xx} = 2 \left\{ \frac{A_1^2}{2\gamma_1} - \sqrt{\left(\frac{A_1^2}{2\gamma_1} \right)^2 - \frac{A_1^2}{\gamma_1} \bar{L}_0' (T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}_x)} - 2 \bar{L}_0' (T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}_x) \right\} \quad (106)$$

для малых концентраций и

$$\bar{\xi}_{xx}^+ = 2 \left\{ \frac{A_1^2}{2\gamma_1} - \sqrt{\left(\frac{A_1^2}{2\gamma_1} \right)^2 - \frac{A_1^2}{\gamma_1} \bar{L}_0^+ [T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}(1-x)]} - 2 \bar{L}_0^+ [T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}(1-x)] \right\} \quad (107)$$

для больших концентраций.

Продольные компоненты тензора ξ , т.е. ξ_{xx} и ξ_{yy} равны между собой и имеют вид

$$\bar{\xi}_{xx} = [\beta_2 + \gamma_2 \{ (\sqrt{B^2 - \frac{A_1^2}{\gamma_1} (T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}_x)} - B) \}] (\sqrt{B^2 - \frac{A_1^2}{\gamma_1} (T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}_x)} - B), \quad (108)$$

$$\bar{\xi}_{xx}^+ = [\beta_2 + \gamma_2 \{ (\sqrt{B^2 - \frac{A_1^2}{\gamma_1} [T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}(1-x)]} - B) \}] (\sqrt{B^2 - \frac{A_1^2}{\gamma_1} [T - \bar{\theta}_0 + \bar{a}(1-x)]} - B). \quad (109)$$

Величина B имеет смысл в (108) и (109) аналогичный (100) и (101). Из (108) и (109) ясно видно, что если при изменении концентрации поляризация растет, то и ξ_{xx} также растет и наоборот, а т.к. \bar{a} и \bar{a}_x определяет как изменяется поляризация, то отсюда качественная характеристика твердого раствора определяет изменение ξ_{xx} .

§3. Тензор пьезомодулей

Аналогично случаю ФП I в случае ФП II имеет место равенство нулю всех компонент тензора пьезомодулей в параэлектрической фазе. Для тетрагональной же фазы в скрест-

ности точки ФП имеем

$$\bar{d}_{33}^{-} = -\alpha_1 \frac{[\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) - B}]^{1/2}}{4\bar{\alpha}_0^2 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) + 2\beta_2 [\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) - B}]}, \quad (II0)$$

$$\bar{d}_{33}^{+} = -\alpha_1 \frac{[\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x) - B]}]^{1/2}}{4\bar{\alpha}_0^2 [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x)] + 2\beta_2 [\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x) - B]}}. \quad (III)$$

Компоненты тензора пьезомодулей d_{31} и d_{32} имеют выражения, аналогичные (II0) и (III), но отличаются коэффициентом α_2 вместо α_1 . Для

$$d_{15} = d_{24} = \frac{\alpha_3 P}{(\beta_2 + \gamma_2 P^2) P^2},$$

зависимость от концентрации можно представить в виде

$$\bar{d}_{15}^{-} = \alpha_3 \frac{[\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) - B}]^{1/2}}{\{\beta_2 + \gamma_2 [\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) - B}]\} [\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) - B]}, \quad (II2)$$

$$\bar{d}_{15}^{+} = \alpha_3 \frac{[\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x) - B]}]^{1/2}}{\{\beta_2 + \gamma_2 [\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x) - B]}\} [\sqrt{B^2 - \frac{J_1^2}{\gamma_1^2} [\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}(1-x) - B]}}. \quad (II3)$$

§4. Влияние поля на свойства твердых растворов вблизи точки фазового перехода второго рода

При наличии поля для нахождения поляризации имеем следующее уравнение:

$$\alpha P + \beta_1 P^3 + \gamma_1 P^5 = \frac{E}{2}. \quad (II4)$$

Как видно из (II4), это уравнение не может быть рассмотрено для частного ФПІІ в самой точке ФП, так как здесь $P = 0$. Уравнение (II4) не может быть удовлетворено таким решением по определению. Следовательно, существует определенное значение P даже в точке ФП, если такую условно определить для ФПІІ.

Из уравнения (II4) можно найти значение P для точки (критическая точка Кюри $\alpha = 0, \beta_1 = 0$)

$$P = \sqrt[5]{\frac{E}{2\gamma}} \quad (II5)$$

Так как рассматривается ФПІІ, то в разложении термодинамического потенциала можно ограничиться четвертой степенью по поляризации. Тогда (IO4) перейдет в уравнение

$$\alpha P + \beta_1 P^3 = \frac{E}{2}, \quad (II6)$$

которое имеет следующие решения:

1) для слабых полей ($E^2 \leq \left(\frac{2\alpha}{3}\right)^3 \frac{2}{\beta_1}$)

$$P = \sqrt{-\frac{\alpha}{3\beta_1}} \cdot 2 \cos \frac{\psi}{3}, \quad (II7)$$

2) для сильных полей ($E^2 \geq \left(\frac{2\alpha}{3}\right)^3 \frac{2}{\beta_1}$)

$$P = \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta_1} + \frac{1}{\beta_1} \sqrt{\frac{E^2}{16} + \frac{\alpha^3}{27\beta_1}}} + \sqrt[3]{\frac{E}{4\beta_1} - \frac{1}{\beta_1} \sqrt{\frac{E^2}{16} + \frac{\alpha^3}{27\beta_1}}}, \quad (II8)$$

где

$$\psi = \arccos \left[\frac{E}{4\beta_1} \sqrt{-\frac{27\beta_1^3}{\alpha^3}} \right].$$

Тогда зависимость от концентрации поляризации для слабых полей можно представить в виде

$$\bar{P} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta_1} (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)} \cos \left\{ \frac{\arccos \left[\frac{E}{4\beta_1} \sqrt{-\frac{27\beta_1^3}{\alpha^3 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3}} \right]}{3} \right\}, \quad (II9)$$

$$\bar{P}^+ = \frac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\bar{\alpha}_0^+}{\beta_1} [\bar{T} - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}(\bar{t}-x)]} \cos \left\{ \frac{\arccos \left[\frac{E}{4\beta_1} \sqrt{\frac{27\beta_1^3}{\bar{\alpha}_0^+{}^3 [\bar{T} - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}(\bar{t}-x)]^3}} \right]}{3} \right\}, \quad (120)$$

откуда можно найти связь между влиянием поля и концентрации примесей на физические свойства тел. Если через χ^* обозначить концентрацию, оказывающую такое же влияние на свойства как концентрация χ и поле E , действующие одновременно, то из (119) и (120) получим

$$\chi^* = \frac{1}{\bar{\alpha}} \left[\bar{\theta}_0 - \bar{T} + \frac{4}{3} (\bar{T} - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) \right] \cos^2 \left\{ \frac{\arccos \left[\frac{E}{4\beta_1} \sqrt{\frac{27\beta_1^3}{\bar{\alpha}_0^3 [\bar{T} - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x]^3}} \right]}{3} \right\}, \quad (121)$$

$$\chi^* = 1 - \frac{1}{\bar{\alpha}} \left[\bar{\theta}_0^+ - \bar{T} + \frac{4}{3} (\bar{T} - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}(\bar{t}-x)) \right] \cos^2 \left\{ \frac{\arccos \left[\frac{E}{4\beta_1} \sqrt{\frac{27\beta_1^3}{\bar{\alpha}_0^+{}^3 [\bar{T} - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}(\bar{t}-x)]^3}} \right]}{3} \right\} \quad (122)$$

Следовательно, связь между E и χ включает в себя температурную зависимость, а также зависимость от рода вещества, т.е. от L , β_1 и θ_0 .

Для сильных полей получить связь между χ и E , подобно (121) и (122) невозможно. В этом случае действие поля уже принципиально невозможно заменить влиянием концентрации.

Поляризация для малых концентраций и сильных полей равна

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{E}{4\beta_1} + \frac{1}{\beta_1} \sqrt{\frac{E^2}{16\beta_1^2} + \frac{\bar{\alpha}_0^3 (\bar{T} - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3}{27\beta_1}}} + \sqrt{\frac{E}{4\beta_1} - \frac{1}{\beta_1} \sqrt{\frac{E^2}{16\beta_1^2} + \frac{\bar{\alpha}_0^3 (\bar{T} - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3}{27\beta_1}}}, \quad (123)$$

а для больших концентраций

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{E}{4\beta_1} + \frac{1}{\beta_1} \sqrt{\frac{E^2}{16\beta_1^2} + \frac{\bar{\alpha}_0^+{}^3 [\bar{T} - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}(\bar{t}-x)]^3}{27\beta_1}}} + \sqrt{\frac{E}{4\beta_1} - \frac{1}{\beta_1} \sqrt{\frac{E^2}{16\beta_1^2} + \frac{\bar{\alpha}_0^+{}^3 [\bar{T} - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha}(\bar{t}-x)]^3}{27\beta_1}}}. \quad (124)$$

Из (116) легко получить формулы

$$\epsilon_{zz} = \frac{2\tau}{3\beta_1 \rho^2 + d}, \quad \xi_{zz} = 3\beta_1 \rho^2 + d.$$

Для слабых полей с учетом (119) и (120)

$$\bar{\xi}_{zz} = \bar{d}'_0 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) \left[1 - 4 \cos^2 \left\{ \frac{\alpha \mu \cos \left[\frac{E}{4\beta_1} \sqrt{\frac{27\beta_1^3}{\bar{d}'_0{}^3 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3}} \right]}{3} \right\} \right], \quad (125)$$

$$+ \xi_{zz} = \bar{d}'_0 [\tau - \bar{\theta}_0 - \bar{\alpha}(1-x)] \left[1 - 4 \cos^2 \left\{ \frac{\alpha \mu \cos \left[\frac{E}{4\beta_1} \sqrt{\frac{27\beta_1^3}{\bar{d}'_0{}^3 (\tau - \bar{\theta}_0 - \bar{\alpha}(1-x))^3}} \right]}{3} \right\} \right] \quad (126)$$

Для сильных полей ξ_{zz} выражается более громоздким образом. Учитывая (123) и (124), получим

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_{zz} = & \sqrt[3]{\frac{27\beta_1 E^2}{8} + \bar{d}'_0{}^3 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3} + \frac{27\beta_1^2}{2} E \sqrt{\frac{E^2}{16} + \frac{\bar{d}'_0{}^3 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3}{27\beta_1}} + \\ & + \sqrt[3]{\bar{d}'_0{}^3 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3 - \frac{27\beta_1^2}{2} E \sqrt{\frac{E^2}{16} + \frac{\bar{d}'_0{}^3 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x)^3}{27\beta_1}}} - \bar{d}'_0 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha}x) \end{aligned} \quad (127)$$

Для больших концентраций зависимость ξ_{zz} аналогична. Из (127) видно, что при столь сильных полях картина в основном зависит именно от поля и очень незначительно от концентрации.

§5. Расчет теплоемкости

Учитывая (3) для первой производной термодинамического потенциала имеем

$$\dot{\Phi} = \dot{\Phi}_0 + \frac{1}{6} \{ [4\dot{\lambda} + \dot{\beta}_1 \rho^2 + \beta_1 \dot{\rho}^2] \rho^2 + [4\dot{\lambda} + \beta_1 \rho^2] \dot{\rho}^2 \},$$

причем упростить это выражение нельзя так как в случае ФПІІ нет связи между коэффициентами термодинамического разложения. Вторая производная

$$\ddot{\Phi} = \ddot{\Phi}_0 + \frac{1}{6} \{ [4\ddot{\lambda} + \dot{\beta}_1 \dot{\rho}^2 + \beta_1 \ddot{\rho}^2 + \dot{\beta}_1 \rho^2 + \ddot{\beta}_1 \rho^2] \rho^2 + 2[4\dot{\lambda} + \beta_1 \rho^2 + \beta_1 \dot{\rho}^2] \dot{\rho}^2 + [4\dot{\lambda} + \beta_1 \rho^2] \ddot{\rho}^2 \}$$

Учитывая, что $P = 0$ в точке ФПІІ, а $\dot{\rho}^2 = -\frac{\dot{\lambda}}{\beta_1}$ и $\ddot{\rho}^2 = 0$ для термодинамического потенциала в точке ФП имеем

$$\ddot{\Phi} = \ddot{\Phi}_0 - \frac{\dot{\lambda}^2}{\beta_1},$$

так как $\dot{\beta}_1 = 0$, считаем $\beta_1 = \text{const}$.

Тогда

$$\Delta \bar{C} = (\bar{\theta}_0 - \bar{\alpha} \chi) \frac{\dot{\lambda}_0^2}{\beta_1}, \quad (128)$$

и

$$\Delta \bar{C}^* = [\bar{\theta}_0^* - \bar{\alpha}^*(1-\chi)] \frac{\dot{\lambda}_0^{*2}}{\beta_1}. \quad (129)$$

Следовательно, зависимость скачка теплоемкости в точке ФП от концентрации проявляется только через температуру ФП.

Здесь же интересно отметить зависимость температуры ФПІІ от давления. В этом случае (92) будет иметь вид

$$\frac{dT}{dP} = -\frac{\alpha}{\lambda}. \quad (130)$$

Так как в точке ФП $P = 0$, следовательно,

$$T = \theta_0 - \frac{\alpha}{L} p. \quad (141)$$

Т.е. для ФПІ зависимость температуры ФП от давления линейная.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из полученных результатов, термодинамическая теория может дать весьма богатую и всестороннюю информацию о физических свойствах сегнетоэлектрических твердых растворов. Основные результаты качественно, а в ряде случаев и количественно^{х)} соответствуют экспериментальным данным. Для более убедительной проверки результатов очевидно необходимы комплексные исследования сегнетоэлектрических твердых растворов в зависимости от концентрации и различных внутренних и внешних характеристик. Весьма вероятно, что часть полученных результатов может в той или другой степени показаться различными доменными эффектами. Однако следует также отметить, что для более глубокого объяснения свойств сегнетоэлектрических твердых растворов вблизи точки фазового перехода, по-видимому, необходимо учитывать флуктуации, интенсивность которых существенно возрастает, приближаясь к точке фазового перехода.

х) См, например, статью В.Э.Юркевича и Б.Н.Ролова в настоящем сборнике "Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрических твердых растворов".

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г.Грановский, Изв. АН СССР, сер. физ. 24, 1184 (1960).
2. В.Г.Грановский, в кн.: Материалы второй научной конф. аспирантов. Ростов н/Д, 1960, 21.
3. В.Г.Грановский, в кн.: Сегнетоэлектрики (сборник статей). Ростов н/Д, 1961, 37, 48.
4. В.Л.Гинабург, УФН 38, 490 (1949).
5. В.Л.Гинабург, ЖЭТФ 15, 739 (1945); 19, 36 (1949).
6. Л.П.Холоденко, М.Я.Широков, ЖЭТФ 21, 1250 (1951).
7. М.Я.Широков, Л.П.Холоденко, ЖЭТФ 21, 1239 (1951).
8. В.Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., ИЛ, 1960.
9. Ф.Иона, Д.Шираве, Сегнетоэлектрические кристаллы. М., Изд-во "Мир", 1965.

В. В. Юркевич, Б. Н. Ролов

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Аналитические соотношения, полученные для сегнетоэлектрических твердых растворов [1], включают в себя некоторые постоянные (A , A_3 , α), значение которых позволяет судить о зависимости поляризации, пьезомодулей, диэлектрической проницаемости и других свойств от концентрации. Однако в рамках классической термодинамики установить численные значения вышеупомянутых постоянных не удастся и их необходимо определить на эксперименте. Отсутствие комплексных экспериментальных данных по твердым растворам не дает возможности полностью сравнить предложенную теорию [1] с экспериментом, поэтому в данной работе использованы только имеющиеся результаты измерений зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации.

Согласно [1] в окрестности точки фазового перехода первого рода

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x} = \bar{L}_0 [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x] + \bar{L}'_0 (T - \bar{Q}_0 + \bar{\alpha} x) \quad (1)$$

для парафазы, причем $\bar{\epsilon}_{xx} = \bar{\epsilon}_{yy} = \bar{\epsilon}_{zz}$, и

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x} = 2 \left\{ \frac{\bar{L}_0}{3} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x] \left| \frac{\bar{L}'_0}{3} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x] - \bar{L}'_0 (T - \bar{Q}_0 + \bar{\alpha} x) \right| + \right. \\ \left. + 4 \left[\frac{\bar{L}_0}{3} [1 + \bar{A}_3 \bar{\alpha} (1 + \bar{A} \bar{\alpha}) x^2 + 2 \bar{A}_3 \bar{\alpha} x] - \bar{L}'_0 (T - \bar{Q}_0 + \bar{\alpha} x) \right] \right\} \quad (2)$$

для сегнетофазы, где \bar{A}_3 , \bar{A} - постоянные для данного твердого раствора, \bar{Q}_0 - скорость изменения температуры фазового перехода от концентрации, T - температура, при которой рассматривается образец, x - молярная концентрация примеси, \bar{L}_0 и \bar{L}'_0 - составные части коэффициента разложения термодинамического потенциала, \bar{Q}_0 - температура фазового пере-

Вещество	$\alpha_0 \cdot 10^3$ CGSE	$\alpha'_0 \cdot 10^4$ CGSE	α T	A T ⁻¹	A_3 T ⁻¹	χ_0
Ba(Ti, Zr)O ₃ [2]	0,647	0,492	4,4	4,32	1,36	0,05
Ba(Ti, Sn)O ₃ [2]	0,647	0,492	7,8	1,15	0,346	0,1
(Ba, Sr)TiO ₃ [2]	0,647	0,492	2,8	1,43	0,178	0,2
Ba(Ti, Sn)O ₃ f = 5 · 10 ⁵ гц [3]	1,31	0,538	7,5	0,74	0,573	0,15
Ba(Ti, Zr)O ₃ f = 5 · 10 ⁵ гц [3]	1,31	0,538	4,3	1,3	0,714	0,15
(Ba, Sr)TiO ₃ f = 5 · 10 ⁵ гц [3]	1,46	0,507	3,7	2,43	0,27	0,1
(Ba, Pb)TiO ₃ f = 5 · 10 ⁵ гц [3]	1,1	0,765	-3,3	2,03	0,87	0,14
PbTiO ₃ -CaSnO ₃ [4]	0,454	0,375	28,7	0,139	-1,89	0,2
PbTiO ₃ -CaZrO ₃ [4]	2,42	0,064	12,0	0,33	0,072	0,2
PbTiO ₃ -BaSnO ₃ f = 10 ³ гц [5]	0,815	0,484	7,9	0,88	0,22	0,125
PbTiO ₃ -BaSnO ₃ f = 10 ⁶ гц [5]	0,927	0,507	6,2	1,45	0,52	0,1
Ba(Ti, Zr)O ₃ f = 10 ³ гц [6]	0,742	0,319	4,5	0,88	0,394	0,2
Ba(Ti, Zr)O ₃ f = 10 ³ после поляризации в слабых полях [6]	0,742	0,319	4,5	0,88	0,21	0,2
(Ba, Sr)TiO ₃ f = 10 ³ гц [7]	0,919	0,359	2,26	1,77	0,975	0,2

хода чистого образца (нулевая концентрация второй компоненты).

По результатам экспериментальных данных [2-7] имеем следующие результаты, приведенные в таблице I.

На рис. I+14 изображен ход диэлектрической проницаемости бинарных сегнетоэлектрических твердых растворов при различных значениях концентраций дополнительной компоненты. Теоретические кривые изображены штриховыми линиями, а экспериментальные сплошными (в случае совпадения теоретической и экспериментальной кривой изображение наносится только сплошной линией). Степень совпадения теоретических и экспериментальных данных различна для сегнетофазы и парафазы. Вероятно в сегнетофазе большую роль играют различные доменные эффекты, искажающие всю картину поведения диэлектрической проницаемости согласно термодинамической теории в этой области температур. Намного лучше обстоят дела в парафазе. Как видно из рис. I+14 степень совпадения в этом случае достаточно для оценки диэлектрических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов.

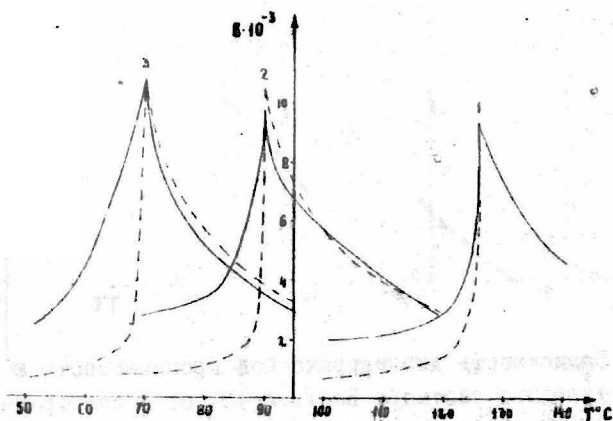


Рис. I. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $(Ba, Sr)TiO_3$ от концентрации $SrTiO_3$ [2]: 1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%.

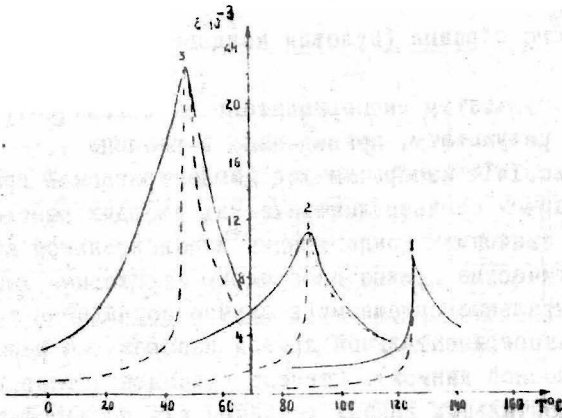


Рис.2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $Ba(Ti,Sn)O_3$ от концентрации $BaSnO_3$ [2]: 1 - 0%, 2 - 5%, 3 - 10%.

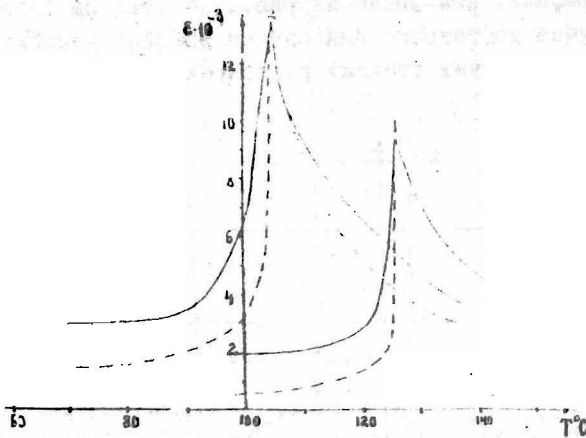


Рис.3. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $Ba(Ti,Zr)O_3$ от концентрации $BaZrO_3$ [2]: 1 - 0%, 2 - 5%.

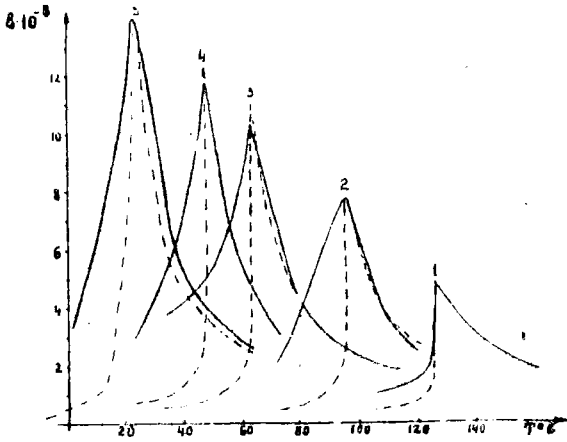


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при частоте $f = 5 \cdot 10^5$ гц от концентрации BaSnO_3 [3]:
1 - 0%, 2 - 5%, 3 - 10%, 4 - 12%, 5 - 15%.

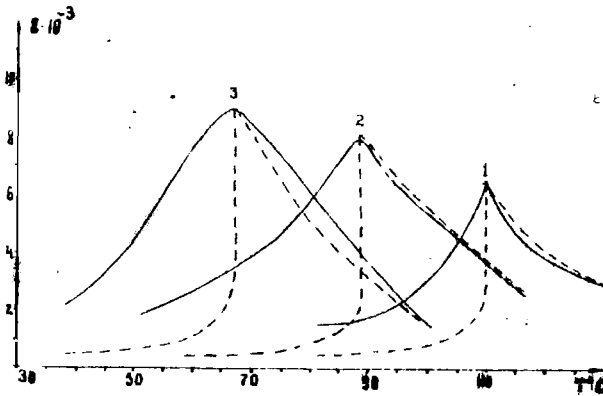


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при частоте $f = 5 \cdot 10^5$ гц от концентрации BaSnO_3 [3]:
1 - 5%, 2 - 10%, 3 - 15%.

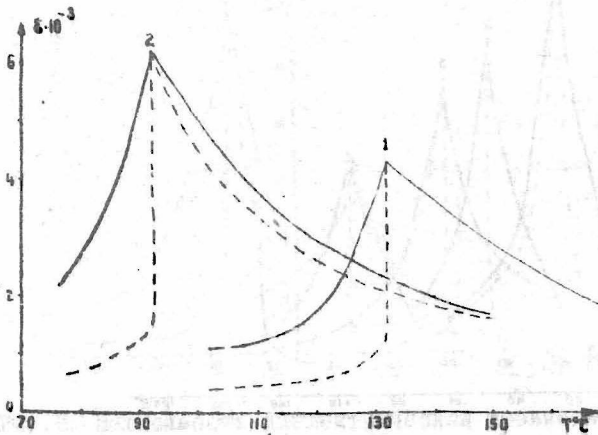


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $(Ba, Sr)TiO_3$ при частоте $f = 5 \cdot 10^5$ гц от концентрации $SrTiO_3$ [3]:
1 - 0%, 2 - 10%.

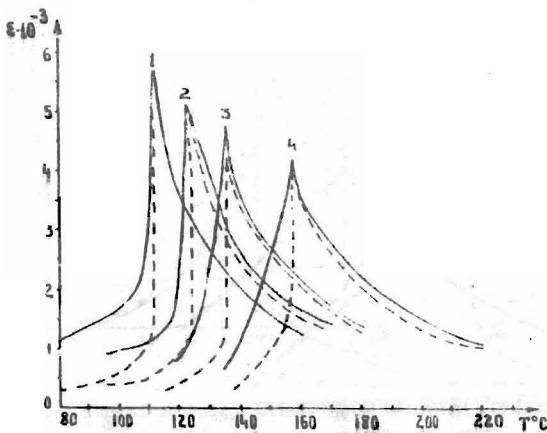


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $(Ba, Pb)TiO_3$ при частоте $f = 5 \cdot 10^5$ гц от концентрации $PbTiO_3$ [3]:
1 - 0%, 2 - 4%, 3 - 8%, 4 - 14%.

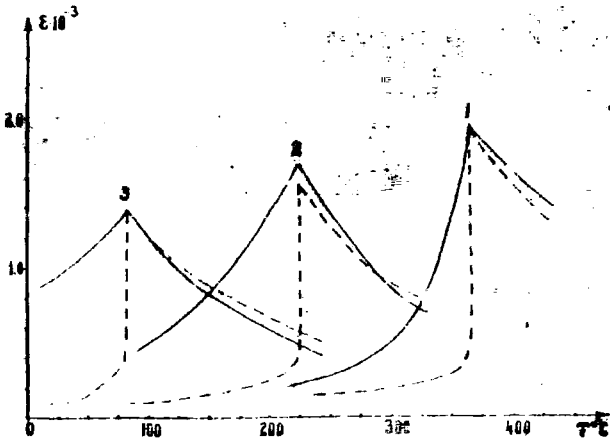


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $\text{PbTiO}_3\text{-CaSnO}_3$ от концентрации CaSnO_3 [4]: 1 - 10%, 2 - 15%, 3 - 20%.

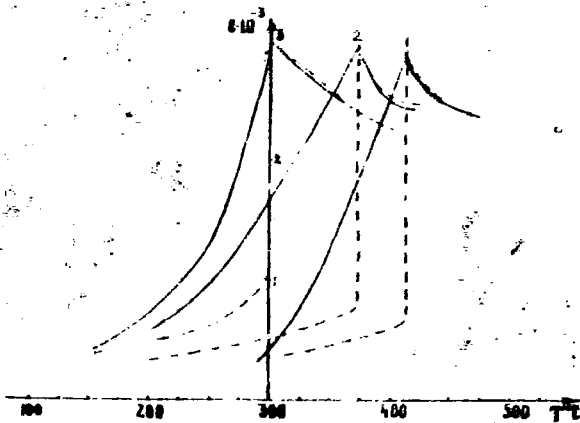


Рис. 9. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $\text{PbTiO}_3\text{-CaZnO}_3$ от концентрации CaZnO_3 [4]: 1 - 10%, 2 - 15%, 3 - 20%.

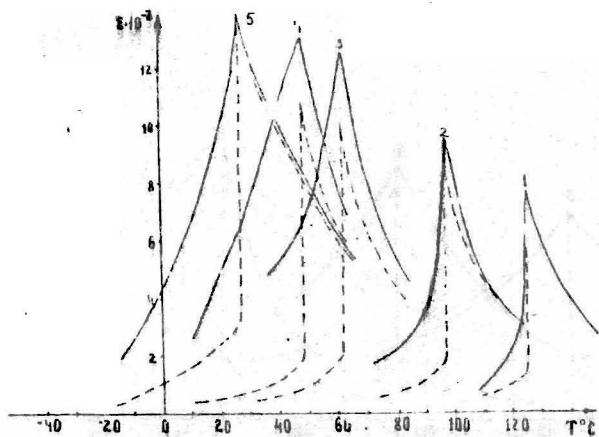


Рис. IО. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора PbTiO_3 - BaSnO_3 при частоте $f = 10^3$ гц от концентрации BaSnO_3 [5]:
1 - 0%, 2 - 2,5%, 3 - 7,5%, 4 - 10%, 5 - 12%.

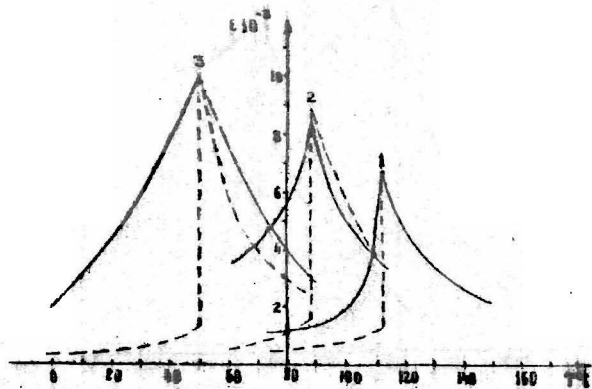


Рис. II. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора PbTiO_3 - BaSnO_3 при частоте $f = 10^6$ гц от концентрации BaSnO_3 [5]:
1 - 0%, 2 - 5%, 3 - 10%.

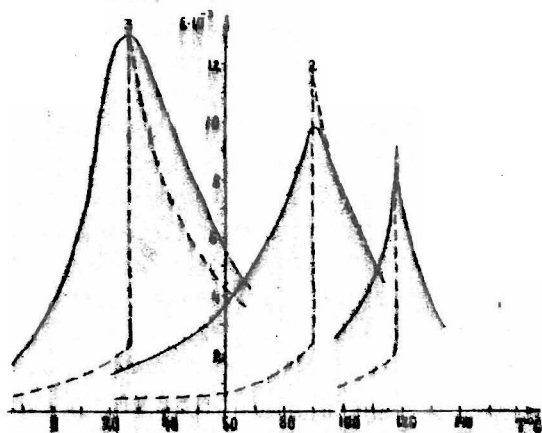


Рис. 12. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ при частоте $f = 10^3$ гц от концентрации BaZrO_3 [6]:
1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%.

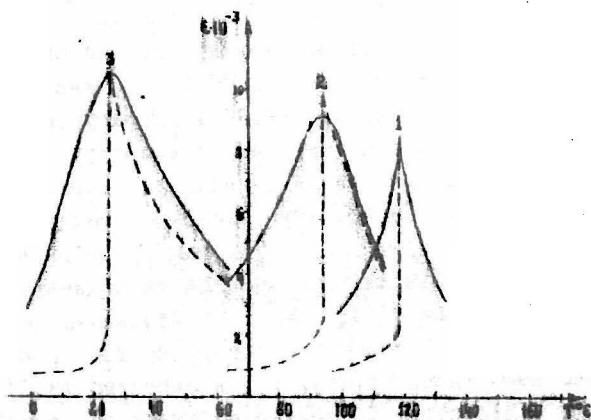


Рис. 13. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ при частоте $f = 10^3$ гц, после поляризации в слабом поле, от концентрации BaZrO_3 [6]: 1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%.

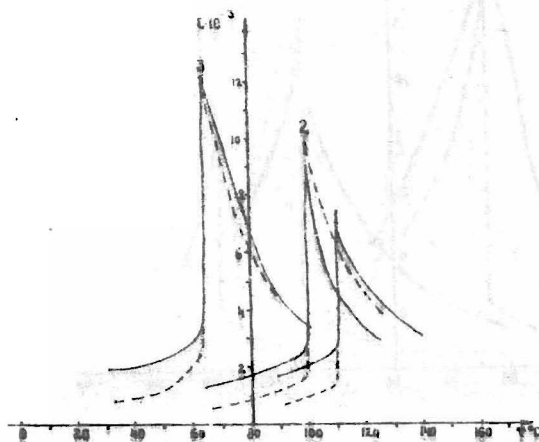


Рис. 14. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ твердого раствора $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при частоте $f = 10^3$ гц от концентрации SrTiO_3 [7]:
 1 - 0%, 2 - 10%, 3 - 20%.

При больших концентрациях, как было указано в [5], все большую роль начинают играть флуктуации состава и твердые растворы разбиваются на ряд областей, каждая из которых характеризуется "собственной" температурой фазового перехода. Это приводит к тому, что температура фазового перехода "расплывается". Поэтому твердый раствор имеет не какую-то определенную температуру фазового перехода, а целую область таких температур [3]. Так как предлагаемая теория разработана в рамках классической термодинамики, то поэтому при концентрациях $\bar{X}_0 \div \bar{X}_1$ полученными формулами нужно пользоваться с известной осторожностью. В случае же достаточно малых концентраций (\bar{X} в окрестности 0) или больших (\bar{X} в окрестности 1) должно наблюдаться сравнительно хорошее совпадение с экспериментом.

Кроме того в нашем приближении зависимость первой части коэффициента α разложения термодинамического потенциала от концентрации рассмотрена только с точностью до

членов второго порядка. Это может быть интерпретировано как аппроксимация поведения первой части коэффициента α полиномом второй степени, откуда следует симметричное поведение ξ относительно $\bar{\chi}_0$ и $\bar{\chi}'_0$. Это дополнительно указывает на необходимость очень осторожного пользования полученными выражениями в интервале $\bar{\chi}_0 \div \bar{\chi}'_0$. Вероятно, что в случае учета более высоких степеней χ можно добиться несколько лучшего совпадения с экспериментом и расширить область применения предлагаемой теории.

Представляется также интересным рассмотреть величину полуширины ΔT кривой диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрических твердых растворах, которую можно ввести как интервал температур, в котором величина ξ уменьшается в двое по сравнению со значением в точке фазового перехода. На основе [1] ΔT определяется из уравнения

$$\frac{2\pi}{2\bar{\chi}_0 [1 + \bar{A}_3\bar{a} (1 + \bar{A}\bar{a})\chi^2 - 2\bar{A}_3\bar{a}\chi]} = \frac{2\pi}{\bar{\chi}'_0 [1 + \bar{A}_3\bar{a} (1 + \bar{A}\bar{a})\chi^2 - 2\bar{A}_3\bar{a}\chi] + \bar{\chi}'_0 (\tau - \theta)}, \quad (3)$$

где θ — температура фазового перехода при данной концентрации.

Тогда

$$\Delta T = \frac{\bar{\chi}'_0}{\bar{\chi}_0} [1 + \bar{A}_3\bar{a} (1 + \bar{A}\bar{a})\chi^2 - 2\bar{A}_3\bar{a}\chi] \quad (4)$$

для малых концентраций. Аналогично (4) вводится ΔT для больших концентраций.

Используя данные таблицы I и выражение (4), можно посчитать величину полуширины кривой ΔT и сравнить с экспериментальными данными [2-7]. Результаты приведены в таблице 2. При этом следует отметить, что полуширина кривой ΔT характеризует размытые рассматриваемой кривой интегрально, в целом. Для более подробного анализа представляется возможным рассмотреть производную по температуре ξ'' , равную

Вещество	X	$\Delta T_{\text{теорет.}}$	$\Delta T_{\text{экспер.}}$
$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ [2]	0%	14	14
	5%	9,5	15
$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ [2]	0%	14	14
	5%	10	12
	10%	7,5	13
$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ [2]	0%	14	14
	10%	12	15,5
	20%	11,5	9
$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ [3]	0%	14	14
	5%	12,5	12,5
	10%	13	14,5
	12%	9,5	10
	15%	8,5	12
$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ [3]	5%	17,5	15
	10%	20	19
	15%	15	19
$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ [3]	0%	30	30
	10%	20	25
$(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ [3]	0%	15	15
	4%	15	18
	8%	20	20
	12%	20	23
$\text{PbTiO}_3 - \text{CaSnO}_3$ [4]	15%	100	75
	20%	117	93
$\text{PbTiO}_3 - \text{BaSnO}_3$ [5]	0%	15	15
	2,5%	15	13
	7,5%	15	15
	12%	27	28

Вещество	X	T _{теорет.}	T _{экспер.}
Ba(Ti, Zr)O ₃ [6]	0%	11,5	11
	10%	17	21
	20%	18	28
Ba(Ti, Zr)O ₃ [6]	0%	12	11,5
	10%	15	18
	20%	22	30
(Ba, Sr)TiO ₃ [7]	0%	25	25
	10%	17	12
	20%	16	18

$$\xi^{(n)} = - \frac{\bar{J}_0 \xi^2}{2\pi}, \quad (5)$$

дифференциально характеризующую кривую ξ в каждой точке.

С другой стороны если предположить, что кривая диэлектрической проницаемости для любой концентрации в парафазе должно удовлетворять закону

$$\xi = \frac{C_w}{T - T_0}, \quad (6)$$

где C_w - постоянная Кюри- Вейсса, T_0 - температура Кюри- Вейсса, тогда можно попытаться найти зависимость C_w и T_0 от концентрации. Для этого найдем полуширину кривой ξ исходя из (6) :

$$\frac{C_w}{2(\theta - T_0)} = \frac{C_w}{T - T_0}, \quad (7)$$

откуда

$$\Delta T = \theta - T_0. \quad (8)$$

Значение ξ согласно (1) можно переписать в виде

$$\xi = \frac{2\pi}{\bar{J}_0} \cdot \frac{1}{T - \bar{\theta} + \frac{\bar{J}_0}{\bar{J}_0} [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A} \bar{a}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} x]} \quad (9)$$

Принимая, что полуширина кривой ξ в обоих случаях одинакова, следует равенство (4) и (8), откуда

$$\xi = \frac{2\pi}{\lambda_0'} \frac{1}{T - T_0} \quad (10)$$

Сравнивая полученный результат с формулой (6), получаем выражение для постоянной Кюри-Вейсса

$$C_W = \frac{2\pi}{\lambda_0'} \quad (11)$$

причем постоянная не зависит от концентрации, а вся зависимость от концентрации заключена в $T_0(x)$. Из (4) и (8) имеем

$$T_0(x) = \bar{\theta}_0 - \bar{\alpha}x - \frac{\lambda_0'}{\lambda_0'} f(x), \quad (12)$$

где $f(x)$ описывает зависимость от концентрации. Температура Кюри-Вейсса при нулевой концентрации

$$T_0(0) = \bar{\theta}_0 - \frac{\lambda_0'}{\lambda_0'}. \quad (13)$$

Тогда в общем случае

$$T_0(x) = T_0(0) - \bar{\alpha}x + \frac{\lambda_0'}{\lambda_0'} (1 - f(x)). \quad (14)$$

Подставляя (14) в (10), имеем

$$\xi = \frac{2\pi}{\lambda_0'} \frac{1}{T - T_0(0) + \bar{\alpha}x - \frac{\lambda_0'}{\lambda_0'} (1 - f(x))} \quad (15)$$

Учитывая экспериментальный факт, что температура Кюри-Вейсса зависит от концентрации приблизительно по линейному закону, выражение (15) можно преобразовать к виду

$$\xi = \frac{2\pi}{\lambda_0'} \frac{1}{(T - \tilde{T}_0(x)) \left(1 - \frac{\lambda_0'}{\lambda_0'} \frac{1 - f(x)}{T - \tilde{T}_0(x)}\right)}, \quad (16)$$

где

$$\tilde{T}_0(x) = T_0(0) - \bar{\alpha} x \quad (17)$$

температура Кюри-Вейсса в линейном приближении. Как видно из (16), постоянная Кюри-Вейсса в этом же приближении равна

$$\tilde{C}_w = \frac{2\pi}{\bar{\alpha}_0 \left[1 - \frac{\bar{\alpha}_0}{\bar{\alpha}_1} \frac{1-f(x)}{T_0(0) + \bar{\alpha} x} \right]}, \quad (18)$$

т.е. зависит от концентрации и от температуры. Как и должно быть, при нулевой концентрации постоянная \tilde{C}_w не зависит от температуры и равна (11). При заданной концентрации с увеличением температуры \tilde{C}_w уменьшается, а при определенной температуре с увеличением концентрации также \tilde{C}_w уменьшается, что качественно соответствует экспериментальным данным [8].

Авторы выражают благодарность А.Я.Броку за предоставленную возможность ознакомиться с экспериментальными данными диэлектрических свойств твердых растворов.

Литература

1. В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, об. Развитие фазовые переходы, вып. 3, стр. 4, ЛГУ им. П. Стучки, Рига, 1971.
2. В.А.Боков, ЖФ, 27, 1784 (1957).
3. Н.С.Новосильцев, А.Л.Ходаков, ЖФ, 26, 310 (1956).
4. С.А.Федулов, Ю.Н.Веневцев, Кристаллография, 2, 358 (1964).
5. Г.А.Смоленский, В.А.Исупов, ЖФ, 24, 1375 (1954).
6. Г.А.Смоленский, Н.Н.Тарутин, Н.П.Грудцин, ЖФ, 24, 1584 (1954).
7. Г.А.Смоленский, К.И.Розгачев, ЖФ, 24, 1751 (1954).
8. А.Я.Брок, Тезисы докладов VI Всесоюзной (межвузовской) конференции по сегнетоэлектричеству, стр. 162, Рига, 1968.

Б.В. Оржавич, В.И. Голов

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Как показывают экспериментальные данные, вблизи точки фазового перехода в сегнетоэлектриках наблюдается аномальное поглощение ультразвука. Теория этого явления главным образом разработана для фазовых переходов второго рода [1-7] и основана на феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира [8-14]. В работах [15-17] была предпринята попытка рассмотреть основные закономерности поглощения ультразвука в случае сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом первого рода. Однако размытие чаще всего наблюдается в сегнетоэлектрических твердых растворах, для которых теория поглощения ультразвука практически не разработана. В предлагаемой работе рассмотрены теоретические основы поглощения ультразвука вблизи точки сегнетоэлектрического фазового перехода как первого, так и второго рода, используя термодинамические соображения. Для рассмотрения использована термодинамика сегнетоэлектрических твердых растворов типа титаната бария [18], в которой эффекты размытия в первом приближении отброшены. Эффекты, обусловленные размытием предполагается исследовать в будущем.

Сначала рассмотрим случай фазового перехода первого рода.

Если постоянное электрическое приложено вдоль оси z , а продольная звуковая волна распространяется вдоль оси x , то термодинамический потенциал имеет следующий вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \rho^2 + \frac{1}{4} \rho^4 + \frac{1}{6} \rho^6 + \beta \epsilon^2 + \beta \epsilon \rho^2 - \epsilon P, \quad (1)$$

где Φ_0 — термодинамический потенциал не поляризованного образца, β — упругий коэффициент, σ — механическое напряжение, возникающее при наличии звуковой волны, Q — коэффициент электрострикции, E — постоянное электрическое поле, приложенное по направлению поляризации. При отсутствии звуковой волны (1) имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P_0^2 + \frac{1}{2} \beta P_0^4 + \frac{1}{3} \gamma P_0^6 - EP. \quad (2)$$

Поляризация P для (1) ищется в виде

$$P = P_{00} + P'. \quad (3)$$

Известно, что при отклонении от равновесного значения скорость приближения поляризации P к этому равновесному значению определяется кинетическим уравнением

$$\frac{dP}{dt} = L \frac{\partial \Phi}{\partial P}, \quad (4)$$

где L — кинетический коэффициент.

Из (1) получаем

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 2\alpha P + 2\beta P^3 + 2\gamma P^5 + 2Q\sigma P - E.$$

Учитывая (2) и (3), предыдущее выражение можно привести к виду

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 2\alpha P' + 6\beta P_0^2 P' + 10\gamma P_0^4 P' + 2Q\sigma P_0, \quad (5)$$

если пренебречь членом $2Q\sigma P'$, так как туда входят две величины малого порядка относительно σ и P' .

Полагая, что

$$P' \sim e^{j(\omega t - kz)},$$

приводим кинетическое уравнение к следующему виду:

$$P' \left\{ j\omega - L \left(\frac{E}{P_0} + 4\beta P_0^2 + 8\gamma P_0^4 \right) \right\} - 2LQ\sigma P_0 = 0, \quad (6)$$

откуда

$$t = \frac{1}{L \left(\frac{E}{P_0} + 4\beta P_0^2 + 8\gamma P_0^4 \right)}. \quad (7)$$

Выражение (7) дает возможность явно проследить зависимость времени релаксации от поля. Учитывая зависимость P_{00} от поля [18], из (7) имеем

$$\tau = \frac{1}{L \left[\frac{\epsilon}{R_0 + A\epsilon + B\epsilon^2} + 4\beta(R_0 + A\epsilon + B\epsilon^2)^2 + 8\gamma(R_0 + A\epsilon + B\epsilon^2)^3 \right]} \quad (8)$$

откуда видно, что с увеличением поля время релаксации убывает.

Рассмотрим влияние концентрации на время релаксации τ . Для простоты возьмем случай, когда $E = 0$, тогда

$$\tau = \frac{1}{4L R_0^2 (\beta + \gamma R_0^2)} \quad (9)$$

В точке фазового перехода первого рода на основе результатов [18] для (9) получим выражение

$$\tau = \frac{1}{8L L_0} \quad (10)$$

показывающее влияние концентрации на время релаксации. Из (10) видно, что τ изменяется в обратной зависимости от поляризации: если поляризация растет с ростом концентрации примеси, то τ падает и наоборот. На основе [18] для случая малых концентраций x ($x < 1/2$) имеем

$$\tau = \frac{1}{8L L_0 [(1 + \bar{A}_0 \bar{\alpha})(1 + \bar{A}_0 \bar{\alpha})^2 - 2 \bar{A}_0 \bar{\alpha}]} \quad (11)$$

и

$$\tau = \frac{1}{8L L_0 [(1 + \bar{A}_0 \bar{\alpha})(1 + \bar{A}_0 \bar{\alpha})(1-x)^2 - 2 \bar{A}_0 \bar{\alpha}(1-x)]} \quad (12)$$

для больших концентраций ($x > 1/2$).

При значениях концентрации, определяемых формулами (13) и (14) работы [18], получим

$$\bar{\tau} = \frac{1}{2L\bar{L}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}\bar{a}} \right]} \quad (13)$$

$$\bar{\xi} = \frac{1}{2L\bar{L}_0 \left[1 - \frac{\bar{A}_3 \bar{a}}{1 + \bar{A}\bar{a}} \right]} \quad (14)$$

В окрестности точки фазового перехода первого рода зависимость τ от концентрации может быть получена с учетом формул (26) и (24) работы [18]

$$\tau = \frac{\gamma}{2L[-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}] \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}} \quad (15)$$

Используя формулы (24) и (22), (23) согласно [18] из (15) получим

$$\tau = \frac{1}{2L \left[4\sqrt{\frac{\gamma}{3}} \left[(1 + \bar{A}_3 \bar{a})(1 + \bar{A}\bar{a})x^2 - 2\bar{A}_3 \bar{a}x \right] + \sqrt{\frac{4\gamma^2}{3}} \left[(1 + \bar{A}_3 \bar{a})(1 + \bar{A}\bar{a})x^2 - 2\bar{A}_3 \bar{a}x \right] - 4\gamma \bar{L}_0 (\tau - \bar{\xi} + \bar{a}x) \right]} \quad (16)$$

$$\sqrt{\frac{4\gamma^2}{3} \left[(1 + \bar{A}_3 \bar{a})(1 + \bar{A}\bar{a})x^2 - 2\bar{A}_3 \bar{a}x \right] - 4\gamma \bar{L}_0 (\tau - \bar{\xi} + \bar{a}x)}$$

аналогично и для больших концентраций, но из-за громоздкости она не выписана.

Используя волновое уравнение $\rho \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}$, где ρ - плотность, u - смещение вдоль направления распространения звука, и полагая

$$\sigma \sim e^{j(\omega t - kx)}$$

а в (11) выражение (10) имеет вид

$$u \sim e^{j(\omega t - kx)}$$

а также учитывая (6), получим

$$k = \text{Const } P_{00}^2 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (17)$$

где k - коэффициент поглощения ультразвука зависит от поля через P_{00} , а

$$\text{Const} = LQ^2 \sqrt{\frac{2\rho}{s}}$$

В случае $E = 0$ в точке фазового перехода первого рода выражение (17) с учетом и (10) имеет вид

$$k = LQ^2 \sqrt{\frac{6\rho d_0}{s\gamma}} \frac{\omega^2}{64L^2 d_0^2 + \omega^2} \quad (18)$$

Тогда для концентрационной зависимости получим

$$\bar{k} = \frac{\text{Const} \sqrt{\bar{d}_0} [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A} \bar{a}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} x]}{\omega^2 + 64L^2 \bar{d}_0^2 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A} \bar{a}) x^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} x]^2} \quad (19)$$

для малых концентраций и

$$\bar{k} = \frac{\text{Const} \sqrt{\bar{d}_0} [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A} \bar{a}) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} (1-x)]}{\omega^2 + 64L^2 \bar{d}_0^2 [1 + \bar{A}_3 \bar{a} (1 + \bar{A} \bar{a}) (1-x)^2 - 2 \bar{A}_3 \bar{a} (1-x)]^2} \quad (20)$$

для больших концентраций.

Переходим теперь к рассмотрению случая сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода.

В данном случае в разложении (1) можно пренебречь шестой степенью P и тогда (6) будет иметь вид

$$\tau = \frac{1}{L \left(\frac{E}{\rho_0} + 4\beta \rho_0^2 \right)} \quad (21)$$

Если рассмотреть случай нулевого поля, то, учитывая результаты [18] для фазовых переходов второго рода, получим

$$\bar{\tau} = \frac{1}{2L \bar{J}_0' (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha} x)} \quad (22)$$

для малых концентраций и

$$\tau^+ = \frac{1}{2L \bar{J}_0' [\tau - \bar{\theta}_0^+ + \bar{\alpha} (1-x)]} \quad (23)$$

для больших концентраций.

В случае малых полей, т.е. $E^2 \ll \left(\frac{2\lambda}{3}\right)^3 \frac{2}{\beta_1}$ [18] имеем

$$\tau = \frac{1}{L \left[\frac{E}{\sqrt{-\frac{\lambda}{3\beta_1}} \cdot 2 \cos \frac{\psi}{3}} - \frac{16}{3} \lambda \cos^2 \frac{\psi}{3} \right]} \quad (24)$$

Однако концентрационную зависимость τ в (24) проанализировать трудно из-за громоздкости.

Коэффициент поглощения ультразвука при отсутствии поля будет выражаться

$$k = -L Q^2 \sqrt{\frac{2\rho}{s}} \frac{\omega^2}{4L^2 \lambda^2 + \omega^2} \frac{\lambda}{\beta} \quad (25)$$

откуда зависимость от концентрации x : при $x < 1/2$

$$\bar{k} = -\frac{L Q^2 \sqrt{2\rho}}{\beta} \frac{\bar{J}_0' (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha} x) \omega^2}{\omega^2 + 4L^2 \bar{J}_0'^2 (\tau - \bar{\theta}_0 + \bar{\alpha} x)^2} \quad (26)$$

$$R = - \frac{LQ^2 \sqrt{2\rho}}{\beta} \frac{\omega^2 \int_0^1 [\tau - \theta_0 + \alpha(1-x)]}{\omega^2 + 4L^2 \int_0^1 [\tau - \theta_0 + \alpha(1-x)]^2} \quad (27)$$

в случае больших концентраций, когда $x \gg 1/2$.

Литература

1. И. А. Яковлев, Т. С. Величкина, УФН 63, 411 (1957).
2. К. А. Минаева, Б. А. Струков, ФТТ 8, 32 (1966).
3. А. П. Леванюк, ЖЭТФ 49, 1304 (1965).
4. К. А. Минаева, А. П. Леванюк, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 973 (1965).
5. К. А. Минаева, А. П. Леванюк, Б. А. Струков, В. А. Копцин, ФТТ 2, 1220 (1967).
6. А. П. Леванюк, К. А. Минаева, Б. А. Струков, ФТТ 10, 2443 (1968).
7. К. А. Минаева, А. П. Леванюк, Б. А. Струков, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 328 (1969).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика. М., Изд-во "Наука", 1964.
9. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 19 (1937).
10. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ 7, 627 (1937).
11. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 15, 739 (1945); 19, 36 (1949).
12. В. Л. Гинзбург, УФН 38, 490 (1949).
13. A. F. Devonshire, Phil. Mag. 42, 1065 (1951).
14. A. F. Devonshire, Adv. in Phys. 3, 85 (1954).
15. Т. Б. Романовский, об. Размытые фазовые переходы, вып. I, стр. 81, Рига, 1970.
16. В. Н. Кузовков, Б. Н. Ролов, об. Размытые фазовые переходы, вып. I, стр. 89, Рига, 1970.
17. Л. М. Михельсон, об. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, Изд-во "Зинатне", стр. 75, Рига, 1971.
18. Е. Э. Бркевич, Б. Н. Ролов, см. настоящий сборник, стр. 4.

В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов

ОПознавание ХАРАКТЕРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Согласно [1] термодинамический потенциал Φ в общем виде можно представить как суперпозицию термодинамических потенциалов фазового перехода первого (Φ_1°) и второго (Φ_2°) рода

$$\Phi = C_1 \Phi_1^\circ + C_2 \Phi_2^\circ, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 - коэффициенты разложения. Эти коэффициенты показывают какой вклад в общую картину физического процесса вносит фазовый переход первого (ФП) и второго (ФП II) рода, или насколько процентов рассматриваемый ФП принадлежит к первому роду и насколько ко второму роду. Поэтому коэффициенты C_1 и C_2 нормированы на единицу.

$$C_1 + C_2 = 1. \quad (2)$$

В предлагаемой работе сделана попытка, учитывая характер температурной кривой параметра упорядочения, с использованием ЭВМ найти вклад ФП и ФП II в общем случае размытого фазового перехода (РФП).

Обычно экспериментальная кривая температурной зависимости параметра упорядочения задана некоторым набором точек. Имея эту информацию необходимо найти: 1) точку ФП, определяемую соответствующей кривой; 2) величину размытия ΔT , так как в общем случае ФП является РФП; 3) определить принадлежность рассматриваемой кривой к ФП I и к ФП II.

Для анализа прежде всего необходимо заменить дискретную совокупность точек некоторой непрерывной кривой. Учитывая ее характерный вид и [2], непрерывную кривую ищут в виде

$$y(T) = D_1 \operatorname{arctg} (D_3 + D_4 T + D_5 T^2 + D_6 T^3) + D_2, \quad (3)$$

В нулевом приближении можно ограничиться случаем $D_5 = D_6 = 0$. Постоянные D_j ($j = 1, 2, 3, 4$) можно найти из системы четырех уравнений

$$y(T_j) = D_1 \sin t_g (D_3 + D_4 T_j) + D_2. \quad (4)$$

Точки T_j для составления системы (4) берутся по возможности лежащие далеко от друга. Например, если всего задано 10 точек пронумерованных, то выбирается 1, 4, 7 и 10 после чего сравнивается, насколько полученная функция приближается к дискретно заданной кривой. Для этого рассматривается функция

$$\Delta = \sum_{i=1}^n [\bar{y}(T_i) - y(T_i)]^2, \quad (5)$$

где суммирование происходит по всем n заданным точкам экспериментальной кривой; $y(T_i)$ - значение теоретической кривой в точке T_i , рассчитанной по (3) при $D_5 = D_6 = 0$; $\bar{y}(T_i)$ - экспериментальное значение кривой в точке T_i .

Минимум (5) соответствует наилучшему приближению теоретической кривой к дискретной совокупности экспериментально заданных точек. Минимум ищется путем минимизации функции (5) по модифицированному методу чисел Фибоначчи [3] за счет вариации параметров D_1 , D_2 , D_3 и D_4 . Затем определяются значения постоянных D_5 , D_6 и ищется минимум (5) за счет вариации всех параметров D_j ($j = 1 \div 6$), после чего дискретная совокупность точек заменена непрерывной кривой.

Точку ОП определяют как точку перегиба кривой (3). Величина размытия ОП определяется интервалом температур от θ (ТОП) до температуры, при которой параметр упорядочения принимает нулевое значение. В связи с тем, что такую температуру не всегда можно найти, то берется такое T при которой параметр упорядочения равен R

$$R = \varepsilon \cdot \bar{y}(T), \quad (6)$$

где ϵ_0 - относительная погрешность эксперимента в точке T_1 .

Тогда

$$\Delta T = T - \theta. \quad (7)$$

Чтобы определить, насколько экспериментальная кривая $y(T)$ близка к ФП или к ФПІ, необходимо её сравнить с кривыми параметра упорядочения для этих типов ФП.

Начнем с теоретически простейшего случая ФПІ. Кривая $y_2(T)$, описывающая такой переход, ищется в виде [4]

$$y_2^2(T) = \frac{\lambda_0}{\beta_1} (T - \theta), \quad (8)$$

где λ_0 и β_1 - коэффициенты разложения термодинамического потенциала в теории Ландау. Вводя переобозначения $D = \sqrt{\frac{\lambda_0}{\beta_1}}$, имеем

$$y_2(T) = D\sqrt{\theta - T}. \quad (9)$$

Эта кривая должна минимальным образом отличаться от экспериментальной кривой левее точки $T^* = \theta - \Delta T$.

Рассмотрим теперь построение теоретической кривой $y_1(T)$ в случае ФП. Используя, например, [5] имеем

$$y_1^2 = \frac{1}{2\beta_1} [-\beta_1 + \sqrt{\beta_1^2 - 4\lambda_1'}], \quad (10)$$

где β_1 - также коэффициент разложения термодинамического потенциала. Учитывая, что в случае ФП $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1'(T - \theta)$ и согласно [5] имеет место соотношение

$$3\beta_1^2 = 16\lambda_0\beta_1', \quad (11)$$

получим

$$y_1^2(T) = \frac{1}{2\beta_1'} [-\beta_1 + \sqrt{\frac{\beta_1'^2}{4} - 4\lambda_0'}(T - \theta)]. \quad (12)$$

Обозначая

$$a_2 = \frac{1}{r_1}, \quad a_1 = -\frac{R_1}{2r_1},$$

имеем

$$y_1^*(T) = a_1 + \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_2(T-\theta)}. \quad (13)$$

Для построения кривой ФПІ используются все экспериментальные точки левее T^* , аналогично ФПІІ.

После построения кривых ФПІ и ФПІІ, можно определить принадлежность экспериментальной кривой к тому или другому переходу. Для этого необходимо задать критерий, по которому будет проводиться такая оценка принадлежности. Рассмотрим эти критерии.

I. Сущность первого критерия заключается в том, что весь интервал температур от T^* до θ разбивается на определенное число частей и в каждой из этих точек значение экспериментальной кривой рассматривается как суперпозиция кривых ФПІ и ФПІІ, т.е.

$$y(T) = K_1^*(T) y_1(T) + K_2^*(T) y_2(T). \quad (14)$$

Коэффициенты $K_1^*(T)$ и $K_2^*(T)$ в общем случае зависят от температуры и подобно (2) удовлетворяют условию

$$K_1^*(T) + K_2^*(T) = 1 \quad (15)$$

и характеризуют принадлежность экспериментальной кривой при данной температуре к ФПІ или ФПІІ. Если $K_2^*(T) = 0$, то рассматриваемый переход является ФПІ в точке T , если же $K_1^*(T) = 0$, то ФПІІ. Используя (14) и (15) имеем

$$K_1^*(T) = \frac{y(T) - y_2(T)}{y_1(T) - y_2(T)}, \quad (16)$$

$$K_2^*(T) = \frac{y_1(T) - y(T)}{y_1(T) - y_2(T)}. \quad (17)$$

Температурная зависимость величин $K_1^*(T)$ и $K_2^*(T)$ характеризует изменение характера ФП с температурой. С этой точки зрения коэффициенты $K_1^*(T)$ и $K_2^*(T)$ можно рассматривать как дифференциальные коэффициенты.

Характер ФП можно характеризовать и в интегральном виде. Для этого необходимо использовать площади, образуемые кривыми $y_1(T)$, $y(T)$ и $y_2(T)$:

$$S_1 = \int_{T^*}^{\theta} y_1(\tau) d\tau, \quad S = \int_{T^*}^{\theta} y(\tau) d\tau, \quad S_2 = \int_{T^*}^{\theta} y_2(\tau) d\tau$$

и

$$S = K_1 S_1 + K_2 S_2$$

где K_1 и K_2 также подчиняются условию $K_1 + K_2 = 1$, но уже не зависят от температуры. Это интегральные коэффициенты принадлежности рассматриваемого перехода определенному типу. Если дифференциальные коэффициенты не зависят от температуры, то они одновременно являются и интегральными коэффициентами. В этом можно убедиться, интегрируя выражение (14). Следует отметить, что указанный критерий рассматривает ФП как точечный процесс.

II. Наиболее часто в природе встречаются РФП, когда переход растянут в некотором интервале температур. В этом случае для описания кривой ФП можно использовать соотношение (11) и (15), а для ФП II (4) (см. приложение I). Как размытая кривая ФП I, так и ФП II будут описывать экспериментальную кривую с определенной точностью, численно характеризуемую посредством Δ (5). Кривая ФП I будет характеризоваться величиной Δ_1 , а ФП II - Δ_2 . Чем меньше Δ тем лучше теоретическая кривая описывает эксперимент. Ясно, что экспериментальная кривая больше относится к той теоретической кривой, где Δ меньше. Поэтому принадлежность к определенной кривой вводится следующим образом:

$$K_1 = \frac{\Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2}, \quad K_2 = \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_2} \quad (16)$$

Этот критерий характеризует рассматриваемую кривую в целом, т.е. интегрально. Одновременно с этим из (4), (II) и (15) (см. приложение I) определяются такие величины, как ТФП и величина размытия ФП (y).

III. Третий критерий использует поведение производной функции $y(T)$. В случае ФП производная y'_1 возрастает при приближении к точке θ , но остается конечной и лишь в ТФП обращается в бесконечность. Если же рассмотреть ФП II, то здесь уже вблизи ТФП производная y'_1 неограниченно возрастает и стремится к бесконечности. В эксперименте же производная проходит через максимум, а слева и справа от θ имеются точки перегиба. Принадлежность к ФП II связывается с величиной $y'(\theta) - y'(T_0)$, где T_0 - точка перегиба кривой $y'(T)$, а принадлежность к ФП I с интервалом $\theta - T_0$.

IV. Следующий критерий основывается на предыдущем. Определяется значение производной в точке перегиба кривой $y'(T)$, т.е. значение $y''(T_0)$. Это есть t_{θ} наклона кривой $y'(T)$ в точке T_0 .

$$\frac{\sin \lambda}{\cos \lambda} = y''(T_0).$$

С другой стороны коэффициенты принадлежности к определенному ФП должны быть нормированы на единицу $K_1 + K_2 = 1$, и сами по себе K_1 и K_2 больше нуля, тогда сразу же возникает идея связать эту нормировку с известной тригонометрической формулой $\sin^2 \lambda + \cos^2 \lambda = 1$, а $\sin^2 \lambda$ и $\cos^2 \lambda$ с K_1 и K_2 соответственно, тогда получим

$$\frac{K_2}{K_1} = [y''(T_0)]^2 \quad \text{и} \quad K_1 + K_2 = 1, \quad (19)$$

откуда

$$K_1 = \frac{1}{1 + [y''(T_0)]^2}, \quad K_2 = 1 - K_1. \quad (20)$$

Этот критерий также является интегральным.

У. Как было получено при выводе (13), для ФПІ

$$y_1^2(T) = \alpha_1 + \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)^2 - \alpha_2(T-\theta)} \quad (21)$$

В случае же ФПІІ с учетом (10) и вводя обозначения

$$b_1 = -\frac{\beta_1}{2\gamma_1}, \quad b_2 = \frac{\alpha_2}{\Gamma_1},$$

получим

$$y_2^2(T) = b_1 + \sqrt{b_1^2 - b_2(T-\theta)} \quad (22)$$

Тогда в общем случае квадрат поляризации можно искать в виде

$$y^2(T) = c_1 + \sqrt{c^2 - c_2(T-\theta)} \quad (23)$$

если $c = \frac{c_1}{2}$, то (23) описывает ФПІ, а если $c = c_1$, то ФПІІ. Поэтому легко ввести критерий принадлежности к ФПІ:

$$K_1 = \frac{c_1 - c}{\frac{c_1}{2}} = 2\left(1 - \frac{c}{c_1}\right),$$

$$K_2 = 1 - K_1.$$

Представляется разумным ввести еще некоторую среднюю по всем методом характеристику принадлежности к тому или иному виду ФП

$$\bar{K}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n K_1^i}{n}$$

На рис. 1 по 4I приведены результаты опознавания по вышеуказанным критериям.

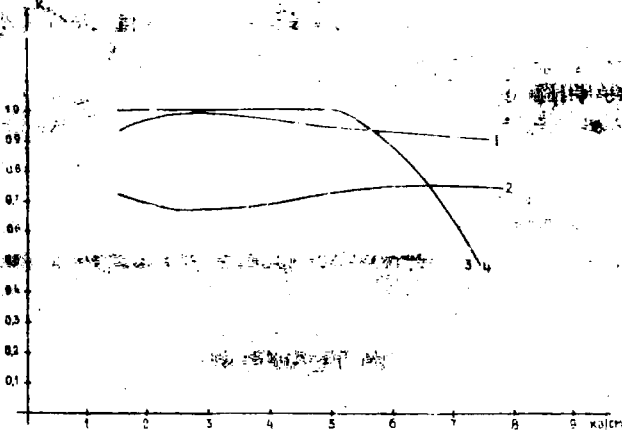


Рис. 1. Зависимость коэффициента принадлежности к ФПИ K_i от поля для КДР по четырем интегральным методам оценки по данным [7].

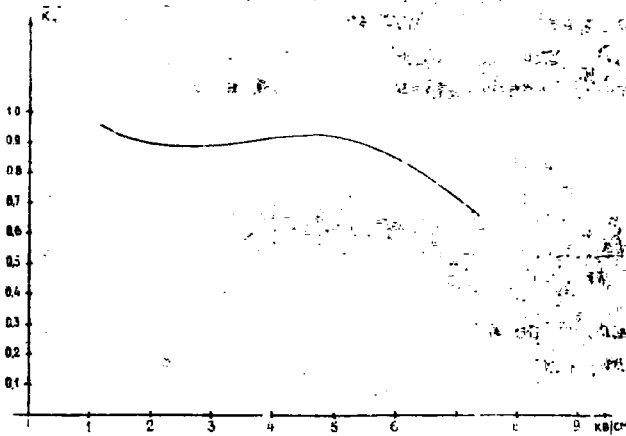


Рис. 2. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности к ФПИ \bar{K}_i от поля для КДР по данным [7].

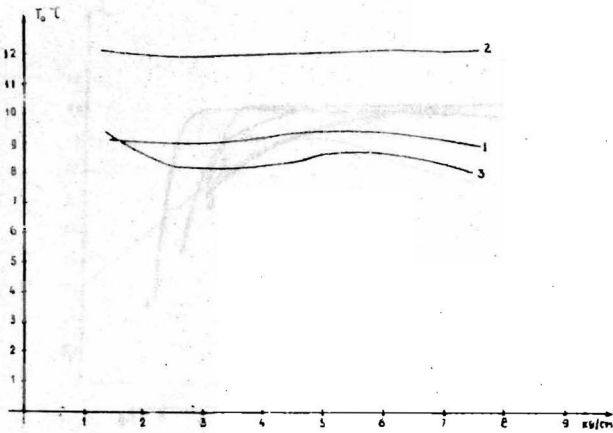


Рис.3. Зависимость температуры ФП для КДР от поля по данным [7]: 1 - температура размытого ФП I, 2 - температура размытого ФП II, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

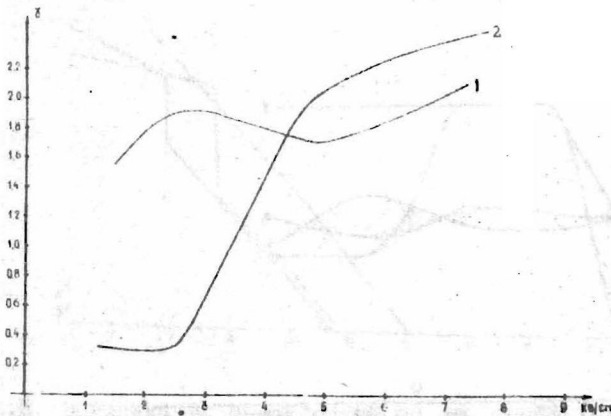


Рис.4. Зависимость величины размытия ФП для КДР от поля по данным [7]: 1 - размытие для ФП I, 2 - размытие для ФП II.

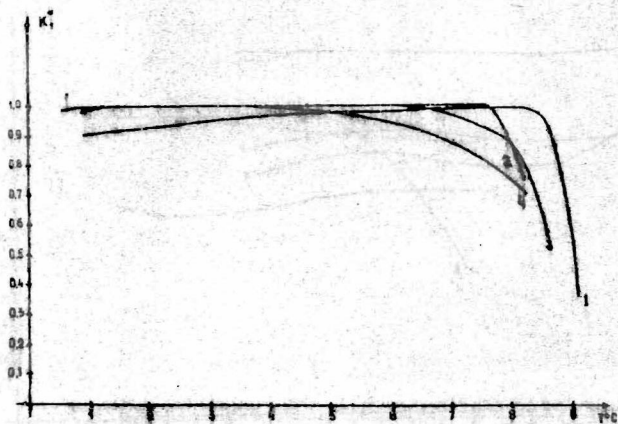


Рис. 5. Зависимость дифференциального коэффициента принадлежности к ОПІ K_1 от температуры в интервале размягчения по данным [7] для КДР:
 1 - 1,6 кВ/см, 2 - 2,5 кВ/см, 3 - 4,9 кВ/см,
 4 - 7,4 кВ/см.

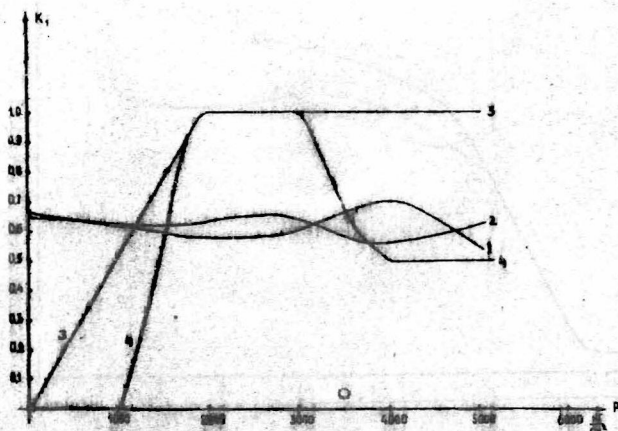


Рис. 6. Зависимость коэффициента принадлежности к ОПІ от внешнего давления для ТГСМ, по четырем интегральным методам оценки по данным [8].

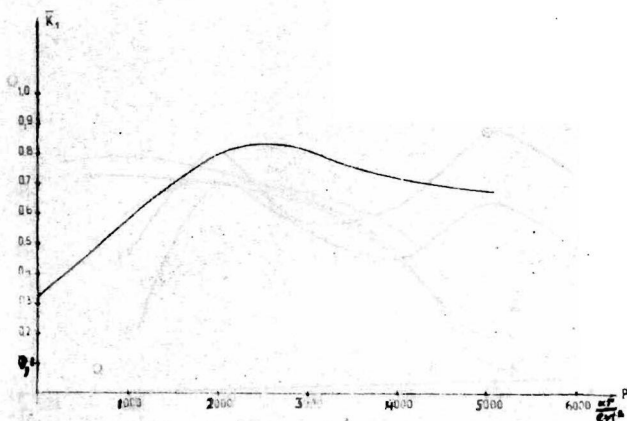


Рис. 7. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности и ФП K_1 от давления для ТГСел по данным [8].

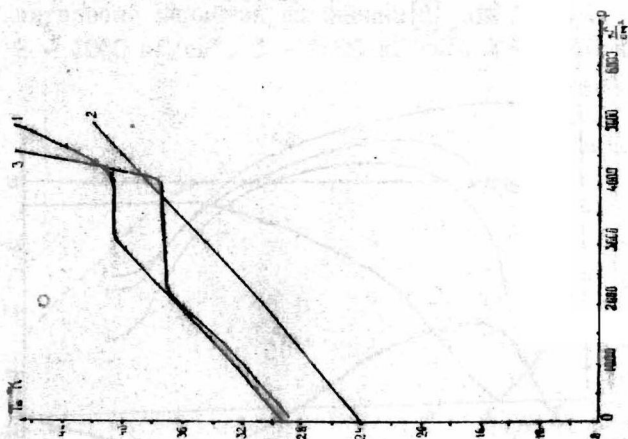


Рис. 8. Зависимость температуры ФП для ТГСел от давления по данным [8]: 1 - температура размытого ФП, 2 - температура размытого ФП, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

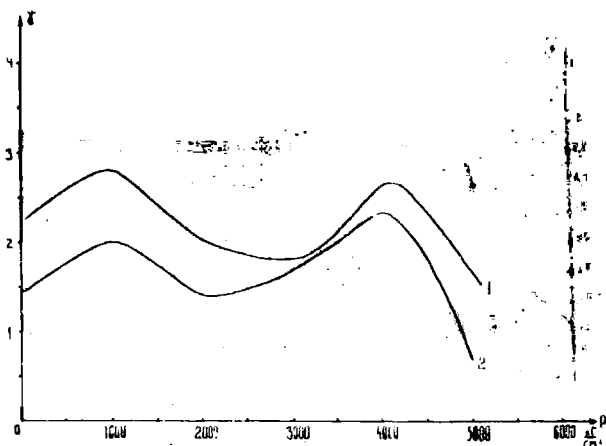


Рис. 9. Зависимость величины размытия ТГСел от давления по данным [8]: 1 - размытие для ФП1, 2 - размытие для ФП2. $\alpha = \gamma \cdot 10^{-5}$.

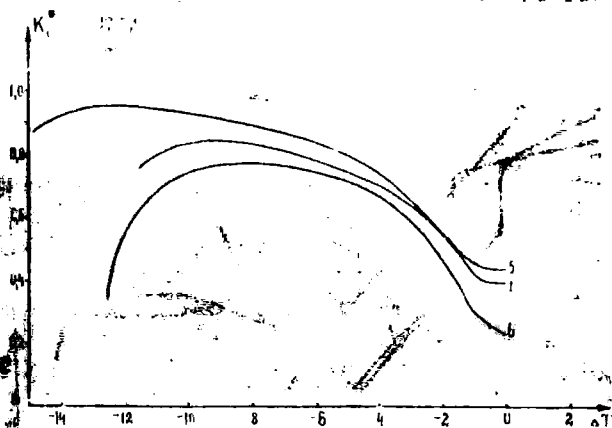


Рис. 10. Зависимость дифференциального коэффициента принадлежности к ФП K_1^* от температуры в интервале размытия по данным [8]: 1 - 1 кГ/см^2 , 5 - 4000 кГ/см^2 , 6 - 5000 кГ/см^2 для ТГСел.

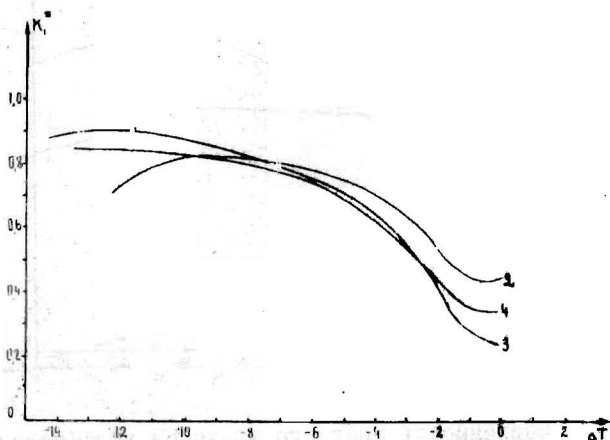


Рис. 11. Зависимость дифференциального коэффициента принадлежности к ФП K_1^* от температуры в интервале размытия по данным [8] для ТГСел: 2 - 1000 кг/см^2 , 3 - 2000 кг/см^2 , 4 - 3000 кг/см^2 .

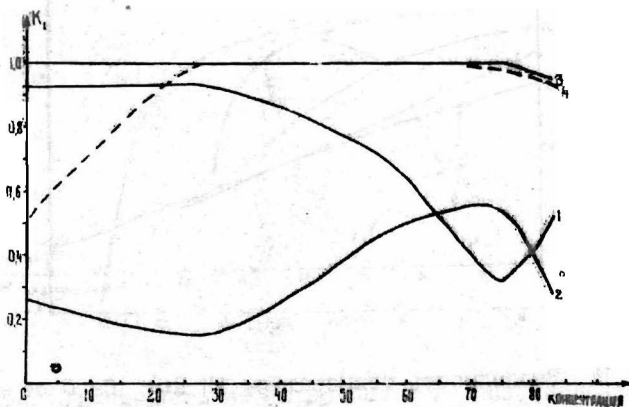


Рис. 12. Зависимость коэффициента принадлежности ФП от концентрации K_1 для $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ по четырем интегральным методам оценки по данным [9].

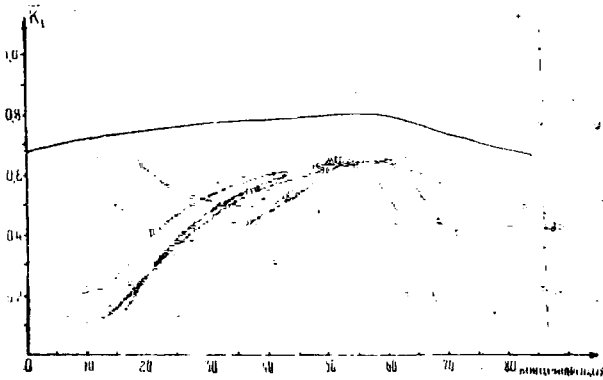


Рис.13. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности к ФП \bar{K}_1 от концентрации для $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ по данным [9].

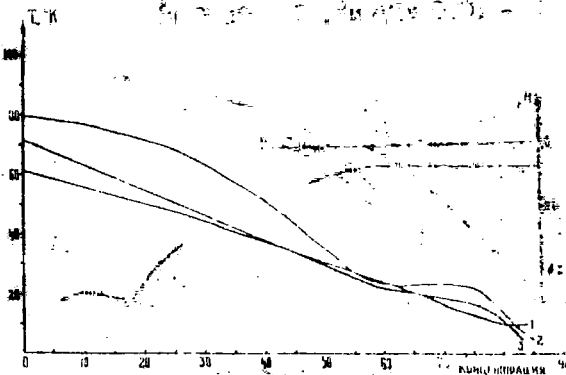


Рис.14. Зависимость температуры ФП $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ от концентрации по данным [9]: 1 - температура размытого ФП, 2 - температура размытого ФП1, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

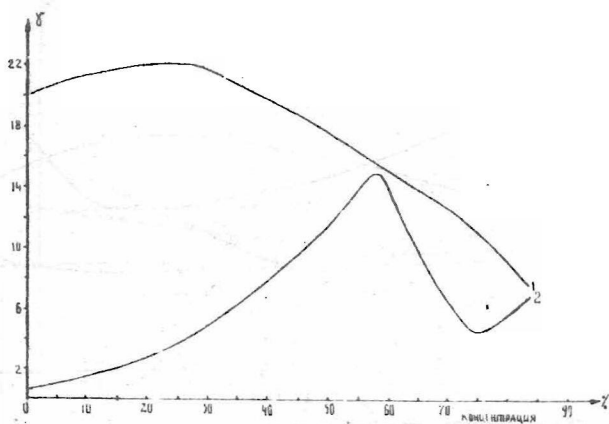


Рис.15. Зависимость величины размытия ФП $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ от концентрации X по данным [9]: 1 - размытие для ФП I, 2 - размытие для ФП II.

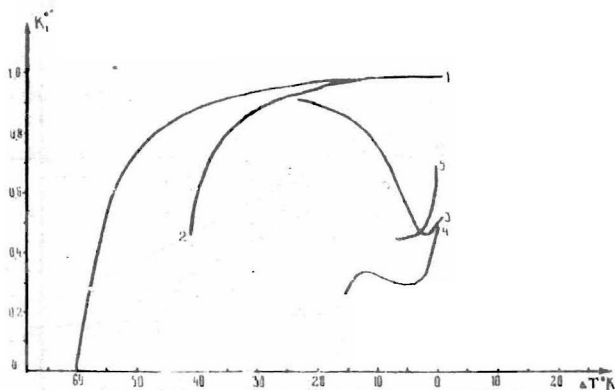


Рис.16. Зависимость дифференциального коэффициента принадлежности к ФП K_i^* от температуры в интервале размытия для $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ по данным [9]: 1 - 0, 2 - 0,27, 3 - 0,55, 4 - 0,75, 5 - 0,82.

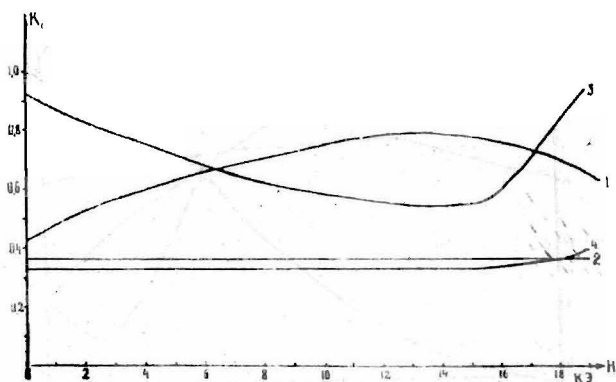


Рис. 17. Зависимость коэффициента принадлежности к ФП K_i от поля для $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ по четырем интегральным методам оценки по данным [10].

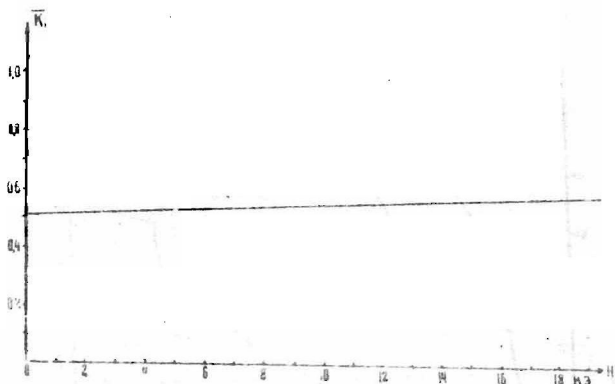


Рис. 18. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности к ФП \bar{K} , от поля для $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ по данным [10].

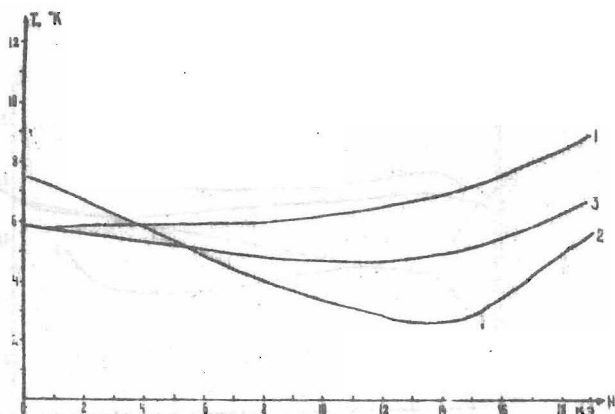


Рис.19. Зависимость температуры ФП $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ от поля по данным [10]: 1 - температура размытого ФП I, 2 - температура размытого ФП II, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

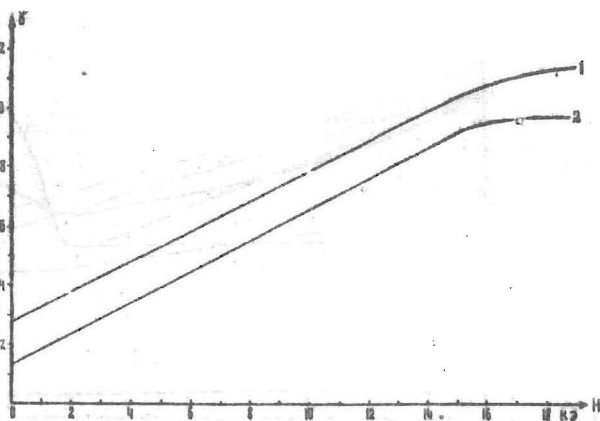


Рис.20. Зависимость величины размытия ФП $\text{Eu}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ от поля по данным [10]; определяемой: 1 - размытие для ФП I, 2 - размытие для ФП II.

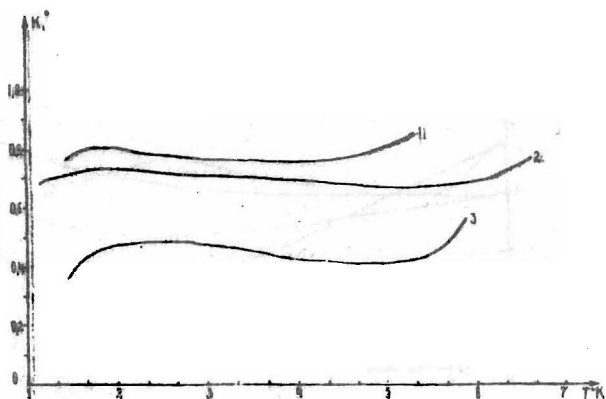


Рис.21. Зависимость дифференциального коэффициента принадлежности к ФП K^* от температуры в интервале размытия по данным [10] для $\text{Bi}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: 1 - 15,2 кэ, 2 - 18,4 кэ, 3 - 0 кэ.

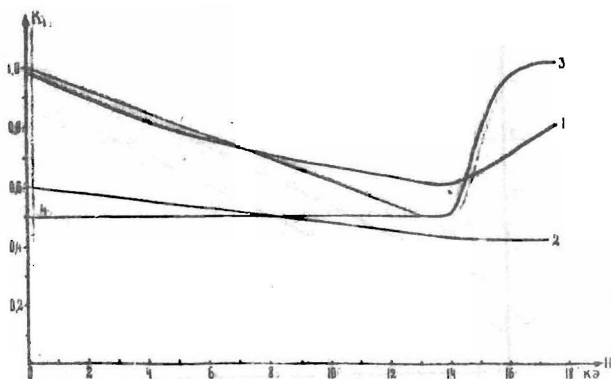


Рис.22. Зависимость коэффициента принадлежности к ФП от поля для $\text{Bi}_3\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ по четырем интегральным методам: оценки по данным [10].

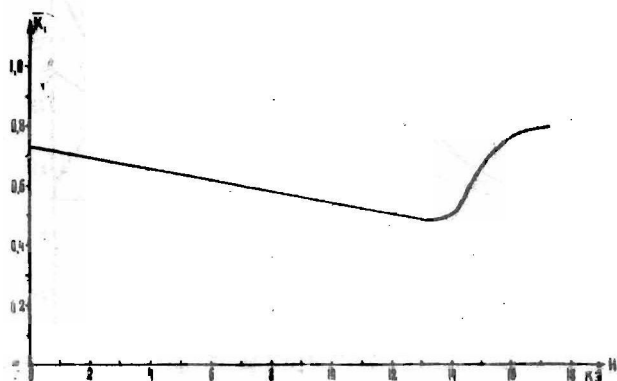


Рис. 23. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности к ФПІ от поля для EuCd_2O_4 по данным [10].

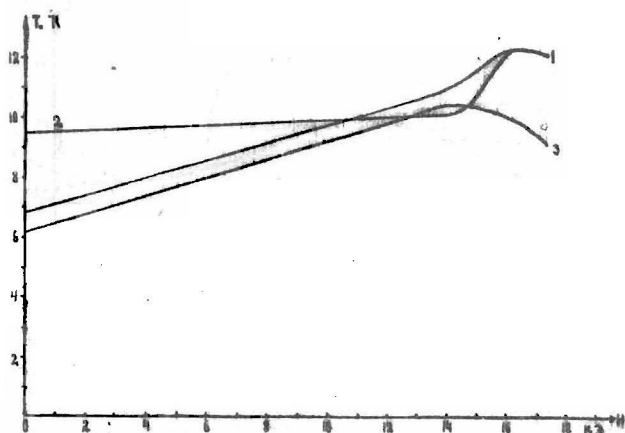


Рис. 24. Зависимость температуры ФП EuCd_2O_4 от поля по данным [10]: 1 - температура размытого ФПІ, 2 - температура размытого ФПІІ, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

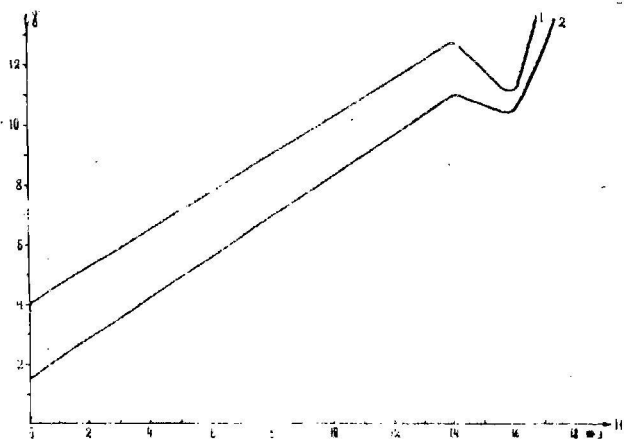


Рис.25. Зависимость величины размытия ФП EuCd_2O_4 от поля по данным [10]: 1 - размытие для ФП I, 2 - размытие для ФП II.

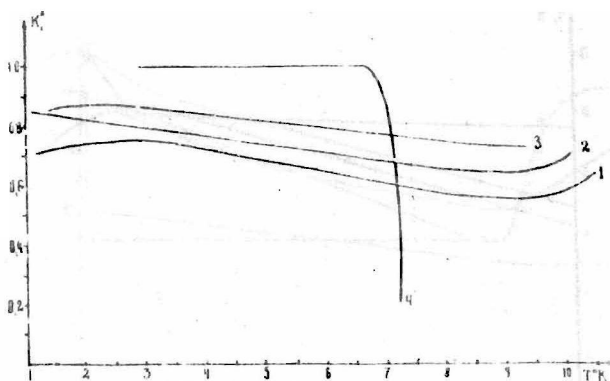


Рис.26. Зависимость дифференциального коэффициента принадлежности к ФП K^* от температуры в интервале размытия по данным [10] для EuCd_2O_4 : 1 - 13,94 Кэ, 2 - 15,02 Кэ, 3 - 17,16 Кэ, 4 - 0 Кэ.

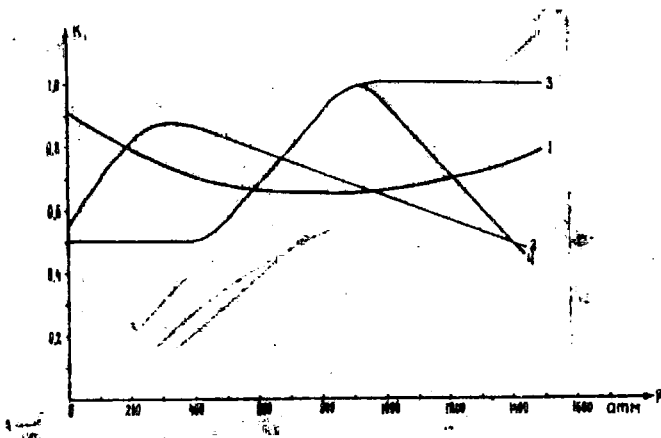


Рис.27. Зависимость коэффициента принадлежности к ФП от давления для $S_b S$ по четырем интегральным методам оценки по данным [II].

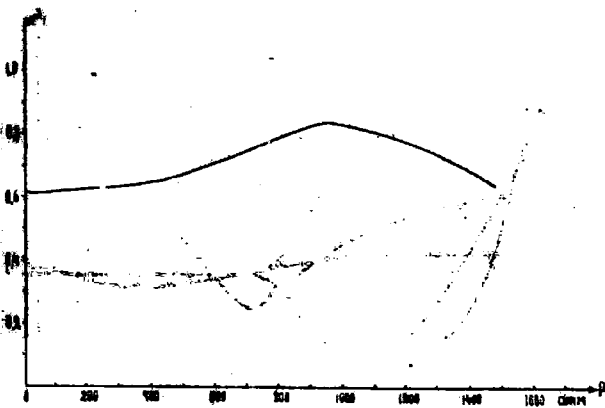


Рис.28. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности к ФП \bar{K}_i от давления для $S_b S$ по данным [II].

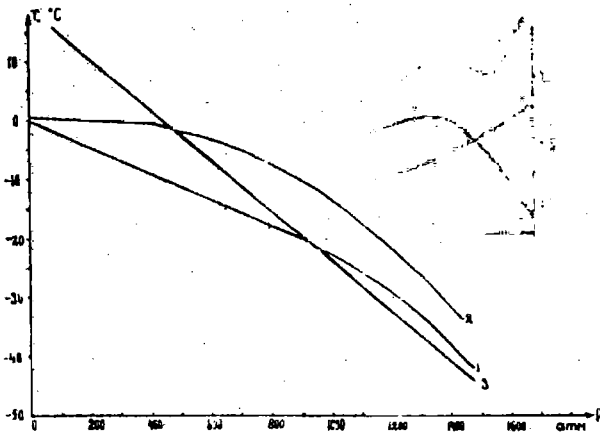


Рис.29. Зависимость температуры фазового перехода SBS от давления по данным [I1]: 1 - температура размытого ФП I, 2 - температура размытого ФП II, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

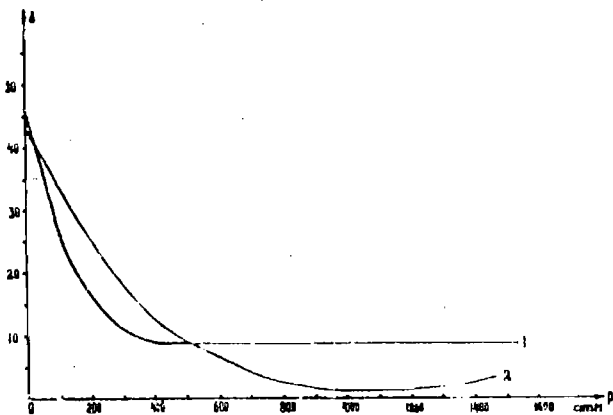


Рис.30. Зависимость величины размытия ФП SBS от давления по данным [I1]: 1 - размытие для ФП I, 2 - размытие для ФП II.

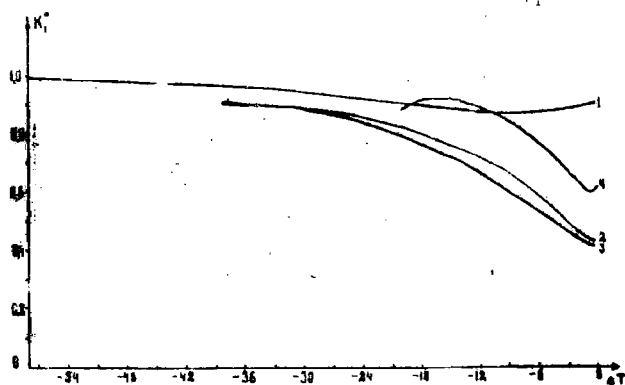


Рис. 31. Зависимость дифференциального коэффициента принадлежности к ФП K_1^* от температуры в интервале размытия по данным [11] для SBS :
1 - 1 атм, 2 - 4000 атм, 3 - 900 атм, 4 - 1400 атм.

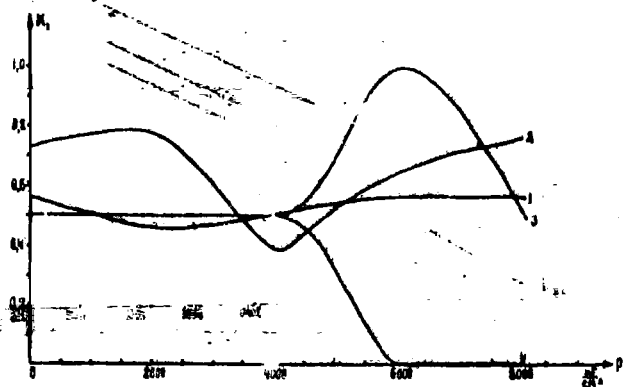


Рис. 32. Зависимость коэффициента принадлежности в ФП от давления для ТГФ по четырем интегральным методам оценки по данным [12].

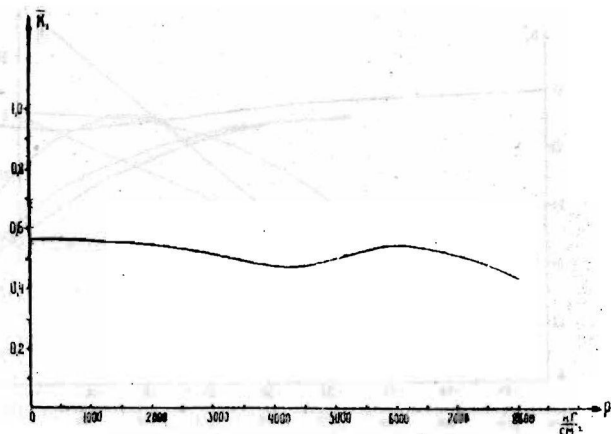


Рис. 33. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности к ФП I \bar{K} , от давления для ТГФБ по данным [12].

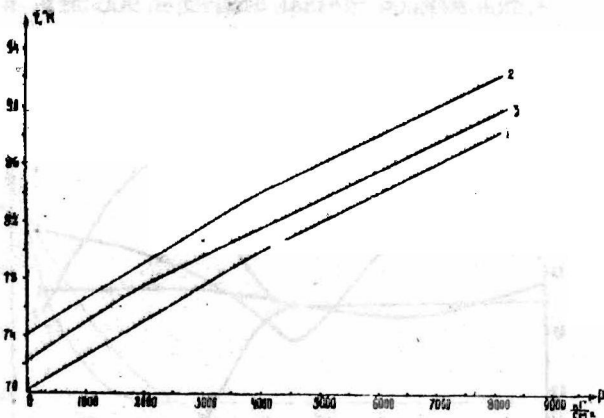


Рис. 34. Зависимость температуры ФП ТГФБ от давления по данным [12]: 1 - температура размытого ФП I, 2 - температура размытого ФП II, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

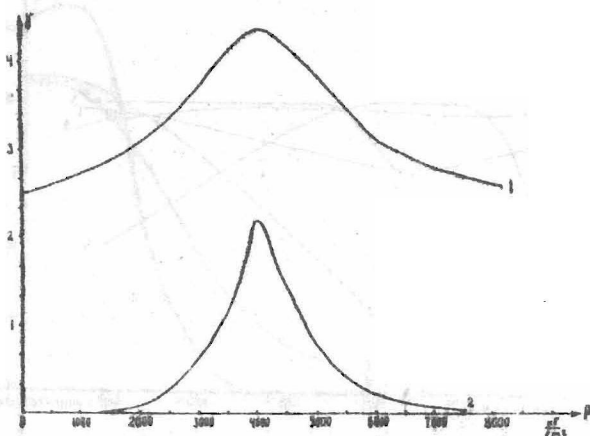


рис. 35. Зависимость величины размытия ФП ТГФб от давления по данным [12]: 1 - размытие для ФП I, 2 - размытие для ФП II.

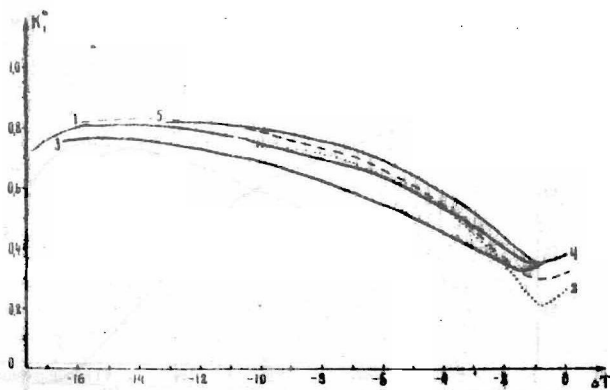


рис. 36. Зависимость дифференциального коэффициента K , принадлежности к ФП от температуры в интервале размытия по данным [12] для ТГФб: 1-1 кг/см², 2-2000 кг/см², 3-4000 кг/см², 4-6000 кг/см², 5-8000 кг/см².

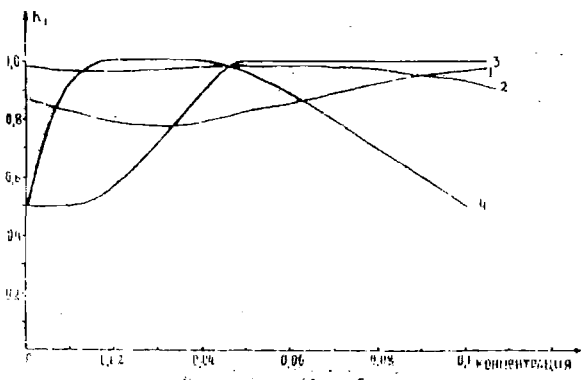


Рис.37. Зависимость коэффициента принадлежности к ФП K_1 $As_x Sb_{1-x}S$ от концентрации X по четырем интегральным методам оценки по данным [13].

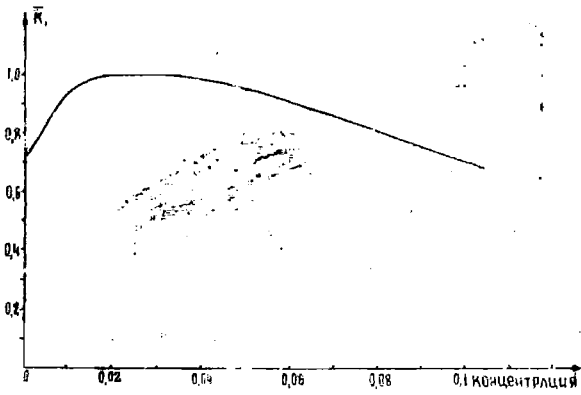


Рис.38. Зависимость среднего значения коэффициента принадлежности к ФП \bar{K}_1 от концентрации X по данным [13].

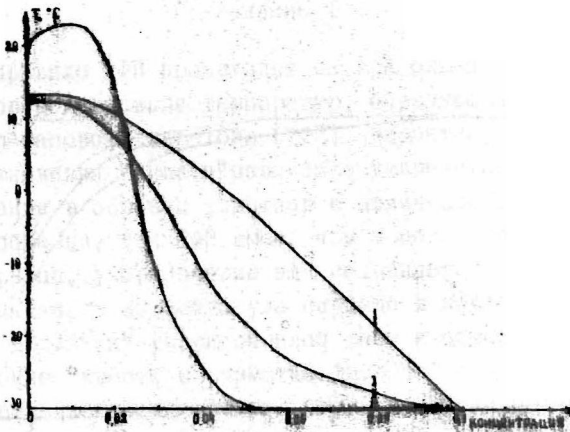


Рис.39. Зависимость температуры ОП A_1, B_1, C_1 от концентрации по данным [13]: 1 - температура размытого ОП I, 2 - температура размытого ОП II, 3 - точка перегиба кривой поляризации.

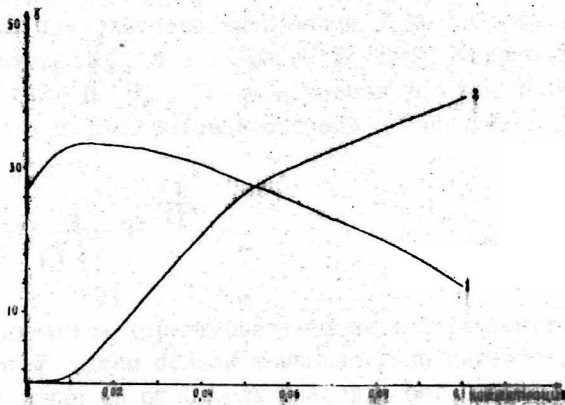


Рис.40. Зависимость величины размытия ОП A_1, B_1, C_1 от концентрации по данным [13]: 1 - размытие для ОП I, 2 - размытие для ОП II.

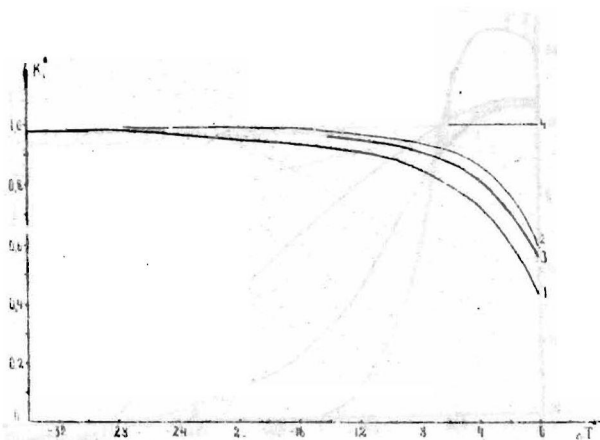


Рис. 4I. Зависимость дифференциального коэффициента K_1^* принадлежности к ФП от температуры в интервале размытия по данным [13] для A_x, S_b, S_3 :
1 - 0, 2 - 0,01, 3 - 0,05, 4 - 0,1.

Приложение I

Как правило РФП происходит не при одной температуре, а в некотором интервале температур, образующих область температур фазового перехода (ТФП). Вероятно, что причиной возникновения "хвоста" параметра упорядочения является существование в образце участков с отличными ТФП. В тех участках образца, где ТФП выше, чем у подавляющей части объема образца, упорядочение ещё сохраняется, в то время как большая часть вещества уже перешла в неупорядоченную фазу. Эти "остатки" упорядоченной фазы и обуславливают возникновение "хвоста" и размытие ФП.

Естественно предположить, что наибольший объем приходится на ту часть образца, ТФП которой является средней по отношению к интервалу ТФП всего образца. Обозначим ТФП этой части образца через θ_0 . Объем же участков образца, ТФП которых отличаются от θ_0 , будут тем меньше, чем больше разница $\theta - \theta_0$. В первом приближении можно принять, что наиболее вероятным распределением объемов, принадлежащих участкам образца с различными ТФП будет распределение Гаусса. Для удобства вычисления будем отсчитывать ТФП от температуры θ_0 , а для любого другого участка образца ТФП будет $\vartheta = \theta - \theta_0$. Тогда с учетом условия нормировки закон распределения объемов образца с разными ϑ будет иметь вид

$$\frac{dV(\vartheta)}{V} = \frac{1}{\gamma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\vartheta^2}{2\gamma^2}}, \quad (I)$$

где γ является характеристикой ширины "размытости" ФП. Чем больше γ , тем больше температурный интервал, в котором лежат точки ФП отдельных участков образца.

Для отдельного участка образца с определенной температурой ФП в случае ФП I для параметра упорядочения имеем (8)

$$\eta^2 = -\frac{\alpha_0}{\beta} (\theta - T) \quad (2)$$

где α и β - коэффициенты разложения термодинамического потенциала, θ - ТЭП данного участка, T - температура рассматриваемого участка.

Обозначая $\frac{\alpha_0}{\beta} = \alpha_1$, записывая (2) в нашей системе отсчета и учитывая (1), получим

$$\bar{\eta}^2 = \frac{\alpha_1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\tau}^{\infty} e^{-\frac{j^2}{2Y^2}(\theta - T)} d\theta \quad (3)$$

где $\tau \leq \theta$. Уравнение (3) характеризует температурную зависимость параметра упорядочения образца, с учетом его неоднородности. Решение его дает [6]

$$\bar{\eta}^2 = \frac{\alpha_1 \theta}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\theta^2}{2Y^2}} - \frac{\alpha_1 \tau}{2} \left[1 - \frac{2 \operatorname{Sign} \tau}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\frac{\theta}{\tau}} e^{-\frac{j^2}{2}} dj \right] \quad (4)$$

Если же в отдельном участке образца происходит ФП, то выражение для $\bar{\eta}^2$ будет более сложным, чем (4). В этом случае η^2 имеет вид (13), а в нашей системе отсчета

$$\eta^2 = \alpha_1 + \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)^2 - \alpha_1(\tau - \theta)} \quad (5)$$

Учитывая (1) и (5) в случае ФП, будем иметь

$$\bar{\eta}^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \int_{\tau}^{\infty} \left[\alpha_1 + \sqrt{\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)^2 - \alpha_1(\tau - \theta)} \right] e^{-\frac{j^2}{2Y^2}} d\theta \right\} \quad (6)$$

Легко рассчитывается первая часть (6), откуда имеем аналогично (4)

$$\bar{\eta}^2 = \frac{\alpha_1}{2} \left\{ 1 - \frac{2 \operatorname{Sign} \tau}{\sqrt{2}} \int_0^{\frac{\theta}{\tau}} e^{-x^2} dx \right\} \quad (7)$$

Для расчета второй части (6) необходимо рассмотреть два случая, когда $\tau > 0$ и $\tau < 0$.

Проанализируем сначала первый случай, когда $\tau > 0$.

$$\bar{\rho}_2^2 = \frac{1}{f\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{\tau}{f}}^{\infty} \sqrt{\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_2(\tau - \nu)} e^{-\frac{\nu^2}{2f^2}} d\nu. \quad (8)$$

Обозначая $\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 - a_2\tau = a_0$, $a_2\sqrt{2}f = b_0$,

и вводя новую переменную $t = \frac{\nu}{f\sqrt{2}}$, выражение (8) преобразуется к виду

$$\bar{\rho}_2^2 = \frac{1}{f\sqrt{2}} \int_{\frac{\tau}{f\sqrt{2}}}^{\infty} \sqrt{a_0 + b_0 t} e^{-t^2} dt. \quad (9)$$

После однократного интегрирования по частям получим

$$\bar{\rho}_2^2 = \frac{a_1}{2\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\tau^2}{2f^2}} \left(\frac{\tau}{f}\right) + \frac{b_0}{4f\sqrt{2}} \int_{\frac{\tau}{f\sqrt{2}}}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\sqrt{a_0 + b_0 t}} dt - \frac{1}{2\sqrt{2}} \int_{\frac{\tau}{f\sqrt{2}}}^{\infty} \frac{\sqrt{a_0 + b_0 t}}{t^2} e^{-t^2} dt.$$

Продельвая эту операцию несколько раз и ограничиваясь степенью разложения $\frac{1}{\sqrt{a_0 + b_0 t}}$ по $\frac{1}{t}$ не выше седьмой, получим

$$\bar{\rho}_2^2 = \frac{e^{-\frac{\tau^2}{2f^2}}}{\sqrt{2\pi}} \left[K_1 \left(\frac{\tau}{f}\right) + K_2 \left(\frac{\tau^2}{f^2}\right) + K_3 \left(\frac{\tau}{f}\right)^3 + K_4 \left(\frac{\tau^4}{f^4}\right) + K_5 \left(\frac{\tau^5}{f^5}\right) + K_6 \left(\frac{\tau}{f}\right)^5 + K_7 \left(\frac{\tau^2}{f^2}\right) + K_8 \left(\frac{\tau^3}{f^3}\right) + \dots \right], \quad (10)$$

где $K_1 = \frac{a_1}{2}$, $K_2 = \frac{a_2}{a_1}$, $K_3 = -\frac{a_1}{2}$, $K_4 = -\frac{2a_2^2}{a_1^3}$,

$K_5 = -\frac{3a_2}{a_1}$, $K_6 = \frac{3a_1}{2}$, $K_7 = \frac{12a_2^3}{a_1^5}$, $K_8 = \frac{12a_2^2}{a_1^5}$.

Выражение (10) имеет смысл, если γ достаточно мало, или $\frac{\tau}{\tau} \ll 1$.

Учитывая (7) и (10), выражение для параметра упорядочения выглядит

$$\bar{\eta}^2 = \bar{\eta}_1^2 + \bar{\eta}_2^2 \quad (11)$$

В случае, если $\tau < 0$, то расчет второй части выражения (6) можно произвести следующим образом

$$\bar{\eta}_2^2 = \frac{1}{\gamma \sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \left(\left(\frac{a_1}{2} \right)^2 - a_2(\tau - \nu) \right) e^{-\frac{\nu^2}{2\gamma^2}} d\nu$$

Обозначая $\frac{a_1}{2} = a_0$, $\nu - \tau = t$, $z = \frac{1}{\gamma \sqrt{2}}$, $\tau = -\lambda$,

получим

$$\bar{\eta}_2^2 = \frac{z}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left(a_0 + a_2 t \right) e^{-z^2(t-\lambda)^2} dt$$

Так как в подынтегральном выражении имеем экспоненту, то основной вклад в интеграл будет в окрестности точки λ . Подынтегральный корень также разложим в окрестности точки λ :

$$\sqrt{a_0 + a_2 t} = \sum_{k=0}^{\infty} C_k (t-\lambda)^k$$

тогда

$$\bar{\eta}_2^2 = \frac{z}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} C_k \int_{\lambda-a}^{\lambda+a} (t-\lambda)^k e^{-z^2(t-\lambda)^2} dt \quad (12)$$

Пределы интегрирования можем заменить на пределы от $-\infty$ до $+\infty$, так как поведение подынтегрального выражения определяется поведением $\exp(t-\lambda)^2$; кроме того, вводя переменные $t-\lambda = u$, $k = 2n$ и $u^2 = v$ и учитывая четность вновь полученной подынтегральной функции, имеем

$$\bar{\eta}_2^2 = \frac{z}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_{2n}}{2^{2n}} \int_0^{\infty} v^{2n} e^{-v} dv \quad (13)$$

Обозначая $\sqrt{z} = x$, получим

$$\bar{p}^1 = \frac{1}{\sqrt{z}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_{2n}}{2^{2n}} \int_0^{\sqrt{z}} x^{n-\frac{1}{2}} x^2 dx = \frac{1}{\sqrt{z}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_{2n}}{2^{2n}} \Gamma(n+\frac{1}{2}),$$

или учитывая, что $\frac{1}{\sqrt{z}} = \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2})}$ и расширяя Γ -функцию для \bar{p}^1 получим

$$\begin{aligned} \bar{p}_1^1 &= \sum_{n=0}^{\infty} [c_{2n} \Gamma^{2n} (2n-1)!!] = \sqrt{\left(\frac{a_1}{z}\right)^2 - a_2 z} - \\ &- \sum_{n=1}^{\infty} \Gamma^{2n} \left(\frac{a_1}{z}\right)^{2n} \frac{(4n-3)!!}{\left(\sqrt{\left(\frac{a_1}{z}\right)^2 - a_2 z}\right)^{4n-1}} (2n-1)!! \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда для случая $\tau < 0$ величина \bar{p}^2 с учетом (14) и (7) будет иметь вид

$$\bar{p}^2 = \bar{p}^1 + \bar{p}^1 \quad (15)$$

Литература

1. В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытие фазовые переходы, вып. 2, ЛГУ им. П.Стучки, Рига, 1970, стр. 27.
2. М.А.Мельгуй, Автореферат канд. дисс., Калинин, 1967.
3. Н.Н.Воробьев, Числа Фибоначчи, Наука, 67 (1964).
4. В.Л.Гинзбург, ЖЭТФ, 15, 739 (1945).
5. М.Я.Широкобоков, Л.П.Холоденко, ЖЭТФ, 21, 1239 (1951).
6. К.П.Белов, Магнитные превращения, Москва (1959).
7. В.В.Гладкий, И.С.Желудев, Е.В.Сидненко, Изв. АН СССР, серия физическая, 39, 300 (1969).
8. И.Н.Поландов, В.П.Мылов, Б.А.Струков, В.М.Варикаш, ФТТ, 10, 1381 (1968).
9. А.А.Самохвалов, Н.В.Волькенштейн, В.Г.Гамбуров, Т.Д.Зотов, А.А.Ивакин, Ю.Н.Морозов, М.И.Симонова, ФТТ, 9, 707 (1967).
10. А.А.Самохвалов, В.Г.Башбуров, Н.В.Волкенштейн, Т.Д.Зотов, Ю.Н.Морозов, М.И.Симонова, ФТТ, 9, 559 (1967).
11. Е.И.Герзанич, Ф.М.Фридкин, ФТТ, 10, 3111 (1968).
12. В.Л.Милсв, И.Н.Поландов, Б.А.Струков, ФТТ, 9, 3012 (1967).
13. Д.М.Берча, И.В.Берча, В.Ю.Сливка, И.Д.Туряница, Д.В.Ченур, ФТТ, 11, 1679 (1969).

В. А. Ивня, В. Н. Ролов

ТЕОРИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ С УЧЕТОМ
РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ ЗАРОДЫШЕЙ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

Для фазовых переходов между различными кристаллическими модификациями в сегнетоэлектриках характерна легкость возникновения метастабильных состояний. Это свойство имеет место не только для сегнетоэлектриков, но и для твердых тел вообще. Если переохлаждение или перегрев пара или жидкости возможны лишь при соблюдении необходимых предосторожностей, то задержка фазовых переходов в твердом состоянии и существование кристаллических модификаций в "недоаволеных" для них условиях являются почти правилом. Это вполне понятно, так как плотное расположение атомов в кристалле и ограничение их теплового движения малыми колебаниями затрудняют перестройку решетки из одной модификации в другую.

С другой стороны возрастающая интенсивность флуктуаций вблизи точки фазового перехода, связанная с приближенным равенством термодинамических потенциалов обеих фаз, может вызывать также локальное опережение фазового перехода.

Ввиду указанных причин, в реальных фазовых переходах в сегнетоэлектриках и твердых телах вообще вещество по обе стороны от точки фазового перехода находится в некотором дисперсном состоянии, когда в одной фазе имеются включения другой фазы. Простейший способ физического описания такого состояния связан с теорией гетерофазных флуктуаций Френкеля [1-3], в которой дисперсное состояние вблизи фазового

перехода связывается с так называемым предпереходным состоянием.

Значение гетерофазных флуктуаций при сегнетоэлектрических фазовых переходах рассматривалось в работах [4]. Однако в них аналогично тому, как это часто делается в других случаях, предполагается, что все зародыши имеют одинаковые размеры. Такое предположение, возможно, весьма близко к действительности, однако в ряде случаев влияние распределения зародышей по размерам на некоторые физические свойства может быть заметным.

В предлагаемой работе предпринята попытка учесть спектр размеров зародышей в термодинамическом потенциале теории гетерофазных флуктуаций. Кроме того, рассматривается температурная зависимость минимального размера зародыша новой фазы при приближении к точке фазового перехода. Хотя основные численные расчеты проведены для случая сегнетоэлектрического фазового перехода, с соответствующими изменениями расчеты могут быть применены и к другим типам фазовых переходов в твердых телах.

§1. Термодинамический потенциал

В теории предпереходных явлений Френкеля [1-3] для фазового перехода (ФП) $A \rightarrow B$ используется термодинамический потенциал системы

$$\Phi = N_A \varphi_A + \sum_j f_j (\varphi_B g + \lambda g^{2/3}) + kT (N_A \ln \frac{N_A}{F} + \sum_j f_j \ln \frac{f_j}{F}), \quad (1)$$

где $F = N_A + \sum_j f_j$, $f_j \approx N_A \exp(-\beta g - \mu g^{2/3})$,

N_A -- число элементарных ячеек (частиц) в фазе А, f_j -- число зародышей новой фазы В с j элементарными ячейками (частицами). Величины λ и μ определяются соотношениями

$$\beta = \frac{\varphi_B - \varphi_A}{kT}, \quad \mu = \frac{\alpha}{kT}. \quad (2)$$

Как известно, в малой окрестности температуры фазового перехода (ТФП) T_0 имеет место соотношение [3]

$$q_B - q_A \approx \frac{T_0 - T}{T_0} q, \quad (3)$$

где q - скрытая теплота перехода на одну элементарную ячейку. Функция включения, то есть относительная доля новой фазы, в теории гетерофазных флуктуаций определяется следующим образом

$$\mathcal{L} = \frac{N_B}{N} = 1 - \frac{N_A}{N} = \sum_g \frac{g f_g}{N} = \sum_g \mathcal{L}(g) = \frac{1}{N} \int_{g_0}^{\infty} g f_g dg. \quad (4)$$

Здесь g_0 есть минимально возможная величина зародыша новой фазы. В дальнейшем также будет использоваться интеграл следующего вида:

$$I(\nu) = \int_{g_0}^{\infty} e^{-\lambda g - \mu g^{3/2}} g^{\nu} dg. \quad (5)$$

На основании (4) и (5) нетрудно преобразовать выражение для функции включения через интегралы типа $I(\nu)$:

$$\mathcal{L} = \frac{I(1)}{1 + I(1)} \quad (6)$$

Считая, что относительные доли старой и новой фаз при ТФП совпадают, имеем [4]

$$\mathcal{L}(T_0) = \frac{1}{2} \quad (7)$$

Поэтому из (6) и (7) получаем уравнение

$$I_0(1) = 1, \quad (8)$$

где индекс "0" означает, что соответствующий интеграл должен быть вычислен при ТФП, причем его можно записать в явном виде, проквадрировав $I_0(1)$:

$$\exp(\mu g_0^{3/2}) = \frac{3}{2\mu^2} [2 + 2(\mu g_0^{3/2}) + (\mu g_0^{3/2})^2]. \quad (9)$$

Таким образом, зная μ , численно можно найти величину минимального зародыша. Практически, однако, возникают трудности, связанные с тем, что μ , определяемая формой зароды-

на и плотность его поверхностной энергии (σ), не может быть вычислена из-за отсутствия надежных данных для σ .

В рамках данной модели аномальная часть теплоемкости есть

$$C_a(T) = Nq \left(- \frac{d\rho}{dT} \right) \frac{I(2)}{[1 + I(1)]^2} \quad (10)$$

Заметим, что для дальнейших выкладок по мере надобности будут использоваться тетрагонально-кубический (II \rightarrow I) или кубико-тетрагональный (I \rightarrow II) ФП в титанате бария (BaTiO_3).

Средний химический потенциал на одну элементарную ячейку в предпереходном состоянии для ФП II \rightarrow I можно записать в виде:

$$\varphi = (1-L)\varphi_{II} + L\varphi_I + \sum_j D(g) \mathcal{L}(g) + kT \left\{ (1-L) \ln \frac{1-L}{1-L + \sum_j g^{-1} \mathcal{L}(g)} + \sum_g \frac{\mathcal{L}(g)}{g} \ln \frac{g^{-1} \mathcal{L}(g)}{1-L + \sum_j g^{-1} \mathcal{L}(g)} \right\} \quad (11)$$

где φ_I , φ_{II} - химические потенциалы ячейки в соответствующей фазе, $D(g) = \alpha g^{-4/3}$. Переходя к интегралам $I(\nu)$, для (11) получим:

$$\varphi = (1-L)\varphi_{II} + L\varphi_I + L(1-L)I\left(\frac{2}{3}\right) - kT \left\{ (1-L) \ln [1 + I(0)] + (1-L) [\beta I(1) + \mu I\left(\frac{2}{3}\right) + I(0) \ln [1 + I(0)]] \right\}$$

Раскрывая скобки и приводя подобные члены, а также используя (6), окончательно получим для перехода II \rightarrow I

$$\varphi = \varphi_{II} - kT \frac{1 + I(0)}{1 + I(1)} \ln [1 + I(0)] \quad (12)$$

а для фазового перехода I \rightarrow II соответственно

$$\varphi = \varphi_I - kT \frac{1 + I(0)}{1 + I(1)} \ln [1 + I(0)] \quad (13)$$

В формулах (I2) и (I3) интегралы типа $I(\nu)$, вообще говоря, не одинаковы. Их отличие проистекает из-за разных изменений термодинамического потенциала в $II \rightarrow I$ и $I \rightarrow II$, так как во втором из ФП учитывается еще энергия поля деполаризации.

Покажем два пути вычисления $I(\nu)$. Для этого возьмем интеграл более общего вида

$$\int_a^b e^{-\alpha x - \beta x^{2/3}} x^\nu dx \quad (I4)$$

и проделаем ряд операций, обоснование которых можно найти в [6,7,8]. Отметим еще определение функций, используемых в дальнейших выкладках:

$$\begin{aligned} \gamma(a, x) &= \int_0^x e^{-t} t^{a-1} dt, \\ \Gamma(x, m) &= \frac{1}{\Gamma(m)} \int_0^x e^{-t} t^{m-1} dt. \end{aligned} \quad (I5)$$

Это так называемые неспяные гамма-функции [9,10].

В интеграле (I4) функцию $e^{-\alpha x}$ разложим в степенной ряд и почленно проинтегрируем

$$\begin{aligned} \int_a^b e^{-\alpha x - \beta x^{2/3}} x^\nu dx &= \int_a^b e^{-\beta x^{2/3}} x^\nu \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\alpha x)^k}{k!} \right) dx = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \alpha^k}{k!} \int_a^b x^{\nu+k} e^{-\beta x^{2/3}} dx = \\ &= \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \alpha^k}{k!} \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}(\nu+k+1)} \int_{\beta a^{2/3}}^{\beta b^{2/3}} e^{-\tau} \tau^{\frac{3}{2}(\nu+k+1)-1} d\tau = \\ &= \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \alpha^k}{k!} \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}(\nu+k+1)} \left\{ \Gamma\left(\frac{3}{2}(\nu+k+1), \beta b^{2/3}\right) - \Gamma\left(\frac{3}{2}(\nu+k+1), \beta a^{2/3}\right) \right\} = \\ &= \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \alpha^k}{k!} \left(\frac{1}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}(\nu+k+1)} \Gamma\left(\frac{3}{2}(\nu+k+1)\right) \left\{ I\left(\beta b^{2/3}, \frac{3}{2}(\nu+k+1)\right) - I\left(\beta a^{2/3}, \frac{3}{2}(\nu+k+1)\right) \right\}. \end{aligned}$$

Таким образом, окончательный результат следующий:

$$\int_a^b e^{-\alpha x - \beta x^{3/2}} x^\nu dx = \tag{16}$$

$$= \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \alpha^k}{k!} \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{2}{3}(\nu+k+1)} \Gamma\left(\frac{2}{3}(\nu+k+1)\right) [I(\beta a^{3/2}, \frac{2}{3}(\nu+k+1)) - I(\beta b^{3/2}, \frac{2}{3}(\nu+k+1))].$$

Другой метод заключается в том, что для интеграла

$$\int_a^{\infty} e^{-\alpha x - \beta x^{3/2}} x^\nu dx$$

ищется асимптотическое разложение при больших значениях α . Осуществляется это следующим образом:

$$\int_a^{\infty} e^{-\alpha x - \beta x^{3/2}} x^\nu dx =$$

$$= 3 \int_a^{\infty} e^{-\alpha x^3 - \beta x^2} x^{3\nu+2} dx =$$

$$= 3A^{3\nu+2} e^{-\alpha A^3 - \beta A^2} \int_0^{\infty} e^{-A(3\alpha A + 2\beta)\tau} e^{-\alpha \tau^3 - (3\alpha A + \beta)\tau^2} \times$$

$$\times \left(1 + \frac{\tau}{A}\right)^{3\nu+2} d\tau = 3A^{3\nu+2} e^{-\alpha A^3 - \beta A^2} \int_0^{\infty} e^{-S\tau} \Phi(\tau) d\tau,$$

$$S = A(3\alpha A + 2\beta),$$

$$\Phi(\tau) = e^{-\alpha \tau^3 - (3\alpha A + \beta)\tau^2} \left(1 + \frac{\tau}{A}\right)^{3\nu+2},$$

$$A = a^{2/3},$$

где параметр S велик. Для последнего интеграла можно применить метод Лапласа, чтобы получить асимптотическую формулу. Для этого функцию $\Phi(\tau)$ разложим в степенной ряд и почленно проинтегрируем. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) = & 1 + \frac{3\nu+2}{A} \tau + \frac{1}{2!} \left\{ \frac{(3\nu+2)(3\nu+1)}{A^2} - 2(3\alpha A + \beta) \right\} \tau^2 + \\ & + \frac{1}{3!} \left\{ \frac{(3\nu+2)(3\nu+1)3\nu}{A^3} - \frac{6(3\nu+2)(3\nu+1)}{A} - 6\alpha \right\} \tau^3 + \\ & + \frac{\tau^4}{4!} \left\{ \frac{(3\nu+2)(3\nu+1)3\nu(3\nu-1)}{A^4} - 12 \frac{(3\nu+2)(3\nu+1)}{A^2} (3\alpha A + \beta) - 24 \frac{3\nu+2}{A} \alpha - 4(3\alpha A + \beta) \right\} + \dots \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$\begin{aligned} I(\nu) = & 3A^{3\nu+2} e^{-\alpha A^3} \beta A^2 \frac{1}{S} \left\{ 1 + \frac{3\nu+2}{A} \frac{1}{S} + \left[\frac{(3\nu+2)(3\nu+1)}{A^2} - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2(3\alpha A + \beta) \right] \frac{1}{S^2} + \left[\frac{(3\nu+2)(3\nu+1)3\nu}{A^3} - \frac{6(3\nu+2)(3\alpha A + \beta)}{A} - 6\alpha \right] \frac{1}{S^3} + \right. \quad (I7) \\ & \left. + \left[\frac{(3\nu+2)(3\nu+1)3\nu(3\nu-1)}{A^4} - 12 \frac{(3\nu+2)(3\nu+1)}{A^2} (3\alpha A + \beta) - 24 \frac{3\nu+2}{A} \alpha - 4(3\alpha A + \beta) \right] \frac{1}{S^4} + \dots \right\} \end{aligned}$$

При этом несколько первых членов разложения дают хорошее приближение, если параметр S достаточно велик.

Следует отметить определенные преимущества решения (I6) перед (I7). Прежде всего, (I6) есть точное решение интеграла (I4). В нем фигурируют функции $I(x, m)$, которые вычислены в [10] для $0 < x < \infty$, $0 < m < \infty$, причем $I(x, m)$ — непрерывная и монотонно возрастающая функция от x , меняющаяся от 0 до 1. Ряд (I6), кроме того, равномерно сходящийся относительно α , взятых в некотором интервале, и знакопеременный. Последнее обстоятельство позволяет использовать свойства лейбницевского ряда [7] для (I6). Это значит, что, заменяя ряд (I6) приближенно несколькими первыми членами, допускаем ошибку со знаком первого отброшен-

ного члена и по модулю, не превосходящую модуля этого члена. Запишем теперь результат для интеграла $I(\nu)$

$$I(\nu) = \frac{3}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k A^k}{k!} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}(\nu+k)} \Gamma\left(\frac{1}{2}(\nu+k)\right) \left[1 - I(\mu g_0^{1/2}, \frac{1}{2}(\nu+k))\right]. \quad (18)$$

Как уже отмечалось, ряд (18) равномерно сходящийся относительно β , причем [8]

$$\beta < \mu^{3/2} \exp\left\{-\frac{1}{2}(1-c)\right\},$$

где $c = 0,577...$ (постоянная Эйлера). Численные прикидки показывают, что в окрестности ТФП это неравенство выполняется. Очевидно, при $\beta = 0$ в разложении останется только один член, т.е. в вычислениях достигается наибольший эффект и

$$I_0(\nu) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}(\nu+1)\right) \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}(\nu+1)} \left[1 - I(\mu g_0^{1/2}, \frac{1}{2}(\nu+1))\right]. \quad (19)$$

Если в качестве приближения для $I(\nu)$ взять первые два члена (18), то получим

$$I(\nu) \approx \frac{3}{2} \left\{ \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}(\nu+1)} \Gamma\left(\frac{1}{2}(\nu+1)\right) \left[1 - I(\mu g_0^{1/2}, \frac{1}{2}(\nu+1))\right] - \beta \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}(\nu+2)} \Gamma\left(\frac{1}{2}(\nu+2)\right) \left[1 - I(\mu g_0^{1/2}, \frac{1}{2}(\nu+2))\right] \right\}.$$

Введем обозначения

$$A_\nu = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}(\nu+1)} \Gamma\left(\frac{1}{2}(\nu+1)\right) \left[1 - I(\mu g_0^{1/2}, \frac{1}{2}(\nu+1))\right],$$

$$B_\nu = A_{\nu+1} = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}(\nu+2)} \Gamma\left(\frac{1}{2}(\nu+2)\right) \left[1 - I(\mu g_0^{1/2}, \frac{1}{2}(\nu+2))\right],$$

$$I(\nu) \approx A_\nu - \beta B_\nu.$$

Ряд необходимых коэффициентов имеет вид

$$A_0 = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{3/2} \left[1 - I(\mu y_0^{1/2}, \frac{3}{2})\right],$$

$$B_0 = A_1 = 3 \left(\frac{1}{\mu}\right)^3 \left[1 - I(\mu y_0^{1/2}, 3)\right],$$

$$B_1 = \frac{3\sqrt{15}\sqrt{\pi}}{32} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{5/2} \left[1 - I(\mu y_0^{1/2}, \frac{5}{2})\right].$$

Очевидно, приближенно для потенциала (12) получим

$$\varphi = \varphi_{II} - kT \frac{1 + A_0 - \beta B_0}{1 + B_0 - \beta B_1} \ln(1 + A_0 - \beta B_0). \quad (20)$$

Если в формуле (17) ограничиться только первым членом, то

$$I(\nu) \approx \frac{3y_0^{3/2} e^{-A_0 - \mu y_0^{1/2}}}{3\beta y_0 + 2\mu y_0^{1/2}} = \frac{C_0}{\beta \nu + \beta_0},$$

а для потенциала (12) получим соотношение

$$\varphi = \varphi_{II} - kT \frac{\beta s d_1 + f_0}{\beta s d_0 + f_0} \cdot \frac{\beta s d_0 + f_0 + C_0}{\beta s d_1 + f_0 + C_0} \cdot \ln \frac{\beta s d_0 + f_0 + C_0}{\beta s d_1 + f_0}. \quad (21)$$

Пусть $T = T_0$ и $\beta = 0$, тогда (20) дает

$$\varphi = \varphi_{II} - kT_0 \frac{1 + A_0}{1 + B_0} \ln(1 + A_0),$$

а из (21) соответственно получаем

$$\varphi = \varphi_{II} - kT_0 \frac{1 + \frac{C_0}{f_0}}{1 + \frac{C_1}{f_1}} \cdot \ln\left(1 + \frac{C_0}{f_0}\right).$$

Естественно потребовать, поскольку речь идет о двух приближениях одного и того же потенциала, чтобы при $T = T_0$

$$A_0 = \frac{C_0}{f_0}, \quad B_0 = \frac{C_1}{f_1}. \quad (22)$$

По существу (22) дает систему уравнений для приближенного определения μ, y_0 при температуре T_0 .

§2. Исследование температурной зависимости g_0

Задача этого параграфа будет состоять в том, чтобы по экспериментальным данным и формулам, полученным в изложенной теории, вычислить g_0 при ТФП и в окрестности ее. Следует, однако отметить, что числа, которые будут далее получены, нельзя абсолютизировать, т.е. считать их точными результатами данной теории. Дело в том, что результаты вычислений привязаны к совершенно определенным экспериментальным данным, и поэтому могут служить лишь иллюстрацией к теории или, по крайней мере, отвечать за порядки соответствующих величин. Кроме того, приближенность, неточность вычислений может затемнять некоторые важные моменты взаимосвязей физических величин.

На основании соотношений (8) и (10) при ТФП для теплоемкости C_B получаем:

$$C_B(T_0) = \frac{q C_0}{4kT_0} I_0(2) = \frac{Nq^2}{4kT_0} I_0(2). \quad (23)$$

Здесь N - число ячеек в единице объема сегнетоэлектрика. Для интеграла $I_0(2)$, используя (19), имеем

$$I_0(2) = \frac{315\sqrt{\pi}}{32} \left(\frac{1}{\mu}\right)^{9/2} \left[1 - I\left(\mu g_0^{2/3}, \frac{9}{2}\right)\right]. \quad (24)$$

Для того, чтобы, комбинируя (23) и (24), получить уравнение для g_0 , помимо экспериментальных данных для $C_B(T_0)$, необходимо знать еще μ . Как уже подчеркивалось, затруднения для вычисления μ связаны с отсутствием надежных данных для поверхностной плотности энергии зародыша. Однако, это затруднение при ТФП можно обойти следующим образом. Используем еще уравнение (9), из которого можно выделить μ^3 как функцию $\tau = \mu g_0^{2/3}$:

$$\mu^3 = \frac{3}{2} [2 + 2\tau + \tau^2] e^{-\tau}. \quad (25)$$

Подставляя (25) в соотношение (24), получим трансцендентное уравнение для определения τ :

$$\left[\frac{1}{2}(2 + 2\tau + \tau^2)e^{-\tau} \right]^{1/2} = \frac{315\sqrt{\pi}}{128} \frac{M^2 [1 - I(\tau, 4.5)]}{kT_0^2 C_a(\tau)} \quad (26)$$

Отыскав решение уравнения (26) и подставив его в (25), найдем μ при ТФП. С другой стороны

$$\mu g_0^{1/2} = \tau, \quad (27)$$

где известны μ и τ , т.е. можно найти значение g_0 при ТФП. Для численных расчетов можно воспользоваться следующими данными: теплота перехода для титавата бария $\Delta Q = 50$ кал/моль [11], плотность $\rho = 6$ г/см³ [5], $T_0 = 3,93 \cdot 10^{20}$ эВ, $P_0 = 5,6 \cdot 10^4$ сГССЕ. [12], $\omega = 1/N = 64,4 \cdot 10^{-24}$ см³ [13], $C_a(T_0) = 0,0338$ кал/г·град [14] (в [15] $C_a(T_0) = 0,02$ кал/г·град). Тогда (26) преобразуется к виду

$$\left[(\tau^2 + 2\tau + 2)e^{-\tau} \right]^{1/2} = 2,63 \cdot 10^{-3} [1 - I(\tau, 4.5)]. \quad (28)$$

Для оценки значения τ , удовлетворяющего (28) можно воспользоваться методом половинного деления [16], а для вычисления $I(x, m)$ таблицами [10]. Приблизительно получаем

$\tau \approx 12,2$. Извлекая кубический корень из равенства (25) и подставляя полученное τ , найдем $\mu \approx 0,11$. Тогда из (27) получаем $g_0 \approx 1158$.

В [19] обсуждается пригодность теории Френкеля для объяснения аномальных изменений некоторых характеристик вещества при плавлении. При этом для целого ряда экспериментов получен отрицательный результат. Авторы считают, что справедливость указанной теории возможна для веществ с $\mu < 1$, что, однако, следует проверить экспериментально.

Поскольку известна функция распределения зародышей по размерам f_2 , то, очевидно, можно использовать аппарат статистических функций распределения для подсчета среднего значения величины зародыша

$$\langle g \rangle = \frac{\int_0^{\infty} g f_g dg}{\int_0^{\infty} f_g dg} = \frac{I(1)}{I(0)} \quad (29)$$

Теперь несложно вычислить среднюю величину зародыша при ТФП. Учитывая (8) и (19), получим

$$\langle g \rangle_0 = \frac{1}{\frac{3}{2} \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} [1 - I(\mu_0^{1/2}, \frac{1}{2})]} \quad (30)$$

Подставляя в (30) необходимые параметры, полученные в этом параграфе для ТФП, приближенно оказывается, что $\langle g \rangle_0 \approx 1315$. Тогда объем минимального зародыша при ТФП будет $7,46 \cdot 10^{-20}$ см³, а объем среднего зародыша при ТФП - $8,48 \cdot 10^{-20}$ см³. Вобщем говоря, разница не большая ($\approx 12\%$) и в некотором приближении все зародыши можно считать одинаковыми и с объемом $\approx 1 \cdot 10^{-19}$ см³. Оценки такого же порядка имеются в [17].

Полученные результаты зависят от экспериментальных данных, а именно: от пикового значения удельной теплоемкости, для которой, как уже указывалось, имеются различные измерения. Трудности, связанные с измерениями пиковых значений, происходят из-за быстрого изменения величин в зависимости от температуры в окрестности ТФП.

Для выяснения температурной зависимости $g_0(T)$ воспользуемся приближенной формулой [4]

$$g_0 \approx \frac{1}{\beta(T)} \operatorname{Arch} \left[2 \frac{C_g(T_0)}{C_g(T)} - 1 \right], \quad (31)$$

а также экспериментальными данными для теплоемкостей [14, 15]. Пусть также вблизи ТФП для $T < T_0$ спонтанная поляризация у ВаТiO₃ равна скачку её при ТФП, т.е. $P_0 = 5,6 \cdot 10^4$ стег [12], и, кроме того [18],

$$\beta(T) = \frac{1}{\kappa T} (\alpha_1 P_0^2 + \frac{1}{2} \alpha_2 P_0^4 + \frac{1}{3} \alpha_3 P_0^6) \omega, \quad (32)$$

$$\alpha_i = 3,7 (T - 110) \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{1}{2} \beta_1 = -[3,1 - 0,055 (T - 120)] \cdot 10^{-13}, \quad (33)$$

$$\frac{1}{3} \gamma_1 = [5,5 - 0,055 (T - 120)] \cdot 10^{-23}.$$

Близость температуры, при которой подсчитывается g_0 , к температуре перехода T_0 будем определять с помощью $\Delta T = T - T_0$, т.е. отклонения от ТФП. Таким образом, все данные для расчетов имеются и получаем по измерениям для теплоемкостей [15] таблицу I, а по измерениям [14] - таблицу II.

Таблица I

ΔT	-10	-8	-5	-3	0
g_0	1390	1590	1430	1340	0/0
$\nu_0 \cdot 10^{20}$	8,94	10,0	9,2	8,6	0/0

Таблица II

ΔT	-8,8	-6,8	-5,4	-3,9	-1,6	0
g_0	1600	1700	1700	1720	1920	0/0
$\nu_0 \cdot 10^{20}$	11,6	10,9	10,9	11,0	12,4	0/0

Для $\Delta T = 0$ в обоих случаях имеем неопределенность вида 0/0. Ее можно было бы раскрыть математически и сравнить с результатами предшествующих вычислений. Однако при этом возникают известные затруднения с числителем в (31), где надо дифференцировать экспериментальную кривую. Поэтому для сравнения можно взять результат, полученный выше, т.е. $g_0 \approx 1158$. Очевидно, расчеты для g_0 можно продолжить и при $\Delta T > 0$, поскольку еще присутствует старая фаза. Ука-

занная неопределенность имеет поэтому локальный характер.

В рассмотренном случае величина $\beta(T)$ вычислялась согласно формуле (31), по сведениям о скачке поляризации при ТФП и (33). Однако $\beta(T)$ можно подсчитать также по формуле

$$\beta(\tau) = \frac{q \Delta T}{\kappa T_0^2},$$

где q определяется, например, по теплоте фазового перехода ΔQ . Тогда по данным [15] получаем таблицу III, а для данных [14] - таблицу IV.

Таблица III

ΔT	-10	-8	-5	-3	0
g_0	1560	1830	1820	1920	0/0
$\nu_0 \cdot 10^{20}$	10,0	11,8	11,7	12,4	0/0

Таблица IV

ΔT	-8,8	-6,8	-5,4	-3,9	-1,6	0
g_0	2000	1980	2100	2280	3540	0/0
$\nu_0 \cdot 10^{20}$	12,9	12,7	13,5	14,7	22,2	0/0

Во всех четырех случаях (таблицы I-IV) имеем численно различные результаты, однако порядок величины один и тот же. Причины этого могут быть различны. Прежде всего, отличие происходит из-за разных экспериментальных данных. Кроме того, используемые виды $\beta(T)$ справедливы лишь в малой окрестности ТФП, тогда как для расчетов брались достаточно большие $|\Delta T|$. Таким образом, необходимо брать малые $|\Delta T|$, но тогда возникают затруднения со значениями теплоемкости. Нельзя не учитывать также погрешностей вы-

числений. В силу указанных недостатков что-либо определенное по поводу температурной зависимости ρ говорить трудно.

Литература

1. Я.И.Френкель, ЖЭТФ, 2, 952 (1939).
2. Я.И.Френкель, Собрание избранных трудов, том 2,3, М.-Л., Изд-во АН СССР, 1958, 1959.
3. Я.И.Френкель, Статистическая физика, М.-Л., Изд-во АН СССР, 1948.
4. А.Г.Хотченков, Физика для народного хозяйства, сб.35, в.1, стр.112,123, Тюмень, 1967; наиддисс., КГПИ им.И.Калинина, Калинин, 1969.
5. Дж.Барфут, Введение в физику сегнетоэлектрических явлений, М., Изд-во "Мир", 1970.
6. Б.В.Будак, С.В.Фомин, Краткие интегралы и ряды, М., Изд-во "Наука", 1965.
7. Г.М.Фихтенгольц, Курс дифференциального и интегрального исчисления, том 2, М., Изд-во "Наука", 1966.
8. В.А.Ивин, Дипломная работа, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1970.
9. Б.Янке, Ф.Эмде, Ф.Лёш, Специальные функции, М., Изд-во "Наука", 1964.
10. В.И.Пагурова, Таблицы несполной гамма-функции, М., ВЦ АН СССР, 1963.
11. В.Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, М., ИЛ, 1960.
12. И.С.Желудев, Физика кристаллических диэлектриков, М., Изд-во "Наука", 1968.
13. H.F.Kau, P.Vousden, Phil.Mag., 40, 1019 (1949).
14. G.Shirane, A.Takeda, Journ.Phys.Soc., Japan, 7, 1 (1951).
15. W.Känzig, H.Meikoff, Helv.Phys.Acta, 24, 343 (1951).
16. Б.Н.Демидович, И.А.Марон, Основы вычислительной математики, М., ГИФМЛ, 1963.
17. Б.Н.Ролсв, ФТТ, 10, 3441 (1968).
18. D.Leychenhofer, Phys.Rev., 112, 413 (1958).
19. В.И.Иблев, Г.К.Мальцева, ФТТ, 12, 2264 (1970).

В. А. Ивин, В. Н. Ролов

ПОВЕДЕНИЕ ПОДАТЛИВОСТЕЙ В ОКРЕСТНОСТИ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА

Общая теория гетерофазных флуктуаций [1] позволяет провести исследования различных физических свойств (термических, электрических, упругих и др.) сегнетоэлектриков в частности титаната бария, при изменении температуры вблизи температуры фазового перехода (ТФП). Термодинамический потенциал системы, содержащей зародыши новой фазы, учитывает распределение их по размерам, т.е. по количеству элементарных ячеек в них. Возможны два пути использования указанного потенциала. Во-первых, с учетом распределения зародышей по размерам и, во-вторых, считать все зародыши одинаковыми и с некоторыми эффективными размерами. Во втором случае математические операции с потенциалом упрощаются. Можно отметить ряд работ, в которых с самого начала предполагалось, что зародыши имеют одинаковые размеры [2, 3, 4], а также [5] и [6], где приводится обоснование такой возможности. В данной статье для изучения поведения податливостей в окрестности ТФП будут рассмотрены оба варианта и второй из них, следуя [5].

§1. Поведение податливостей в окрестности фазового
перехода в предположении одинаковости размеров
зародышей

Как известно, термодинамический потенциал единицы объема сегнетоэлектрика вблизи ТФП можно разложить в ряд по степеням поляризации P_m ($m = 1, 2, 3$) и механических напряжений σ_i ($i = 1, 2, 3, \dots, 6$). Коэффициенты разложения являются температурными функциями [7]. Для обозначения симметричных тензоров используется матричная символика [8, 9];

т.е. пары индексов заменяются одним индексом следующим образом: $11 \rightarrow 1$; $22 \rightarrow 2$; $33 \rightarrow 3$; $32, 23 \rightarrow 4$; $31, 13 \rightarrow 5$; $12, 21 \rightarrow 6$. Отметим, еще, что если a_{mn} симметричный тензор, то

$$a_{mn} = a_i \quad \text{при } i \leq 3,$$

$$a_{mn} = \frac{1}{2} a_i \quad \text{при } 3 < i \leq 6.$$

С учетом внешнего электрического поля

$$\Phi = \Phi(T, \sigma_i, E_n, P_m).$$

Величины T, σ_i, E_n могут быть заданы произвольно, а

$$P_m = P_m(T, \sigma_i, E_n).$$

Очевидно, реализуются те значения P_m , которые удовлетворяют уравнению

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P_m} \right)_{T, \sigma, E} = 0, \quad (I)$$

т.е. условию минимальности потенциала. Считая P_m соответствующим равновесному значению, получим

$$\Phi = \Phi(T, \sigma_i, E_n),$$

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{\sigma, E} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_i} \right)_{T, E} d\sigma_i + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E_n} \right)_{T, \sigma} dE_n.$$

Введем энтропию S , деформацию u_i , поляризацию P_n посредством известных соотношений:

$$S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{\sigma, E}, \quad u_i = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_i} \right)_{T, E}, \quad P_n = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial E_n} \right)_{T, \sigma}. \quad (2)$$

Величины S, u_i, P_n также являются функциями всех независимых переменных, т.е.

$$d\xi = \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{\sigma, E} dT + \left(\frac{\partial \xi}{\partial \sigma_i} \right)_{T, E} d\sigma_i + \left(\frac{\partial \xi}{\partial E_n} \right)_{T, \sigma} dE_n,$$

где ξ есть S, u_i или P_n .

Производные в этих соотношениях отражают индивидуальные особенности кристалла, например:

$$\chi_{mn} = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial E_m \partial E_n} \right)_{T, \sigma} ; \quad C = - T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_{\sigma, E} ; \quad S_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{T, E}$$

$$S_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{T, E} ; \quad d_{ni} = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_i \partial E_n} \right)_{T, E}$$

т.е. диэлектрическую восприимчивость, теплоемкость, податливость, пьезомодули. Напомним, что

$$P_i = d_{nme} \sigma_{me} = d_{ni} \sigma_i ; \quad u_{mn} = S_{mnlk} \sigma_{kl} ; \quad u_i = S_{ij} \sigma_j$$

Введем обобщенные силы X_k и обобщенные координаты x_k . Тогда кристалл можно охарактеризовать обобщенными коэффициентами

$$r_{kk'} = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_k \partial X_{k'}} \quad (3)$$

Очевидно, экспериментальные значения $r_{kk'}$ зависят от условий их измерения. Например, S_{ij}^E измеряется при $T = const$, $E = const$, а S_{ij}^P - при $T = const$, $P = const$. Используя приведенное в [7] разложение Φ для $BaTiO_3$ и формулы (1), (2), можно получить зависимости

$$u_i = u_i(T, \sigma_j, P_m) ;$$

$$S = S(T, \sigma_j, P_m) ;$$

$$P_m = P_m(T, \sigma_j, E_m) ;$$

откуда, например,

$$S_{ij}^P = \left(\frac{\partial u_i}{\partial \sigma_j} \right)_{T, P}$$

Согласно феноменологической теории Гинзбурга [7], величина S_{ij}^P должна иметь "нормальную" температурную зависимость в области фазового перехода, что противоречит опытным данным для фазового перехода $I \rightleftharpoons II$ в $BaTiO_3$ [10]. Поэтому необходимо микроскопическое рассмотрение.

Рассмотрим переход из тетрагональной фазы (II) в кубическую (I) с учетом зародышей новой фазы. Для этого восполь-

зуюемся результатами теории Френкеля. Предположим, что все зародыши имеют одинаковые размеры, равные критическому при ТФП, т.е. этот размер соответствует максимуму приращения потенциала $\Delta \Phi$, вызванного образованием зародыша новой фазы. Тогда потенциал системы на одну ячейку при фазовом переходе (средний химический потенциал) имеет вид

$$\varphi = \frac{\Phi}{N} = (1-L)\varphi_{II} + L\varphi_I + DL + \\ + kT \left[(1-L) \ln \frac{1-L}{1-L+g^{-1}L} + Lg^{-1} \ln \frac{Lg^{-1}}{1-L+g^{-1}L} \right], \quad (4)$$

$$L \equiv L(g) = \frac{g f_g}{N}, \quad D = \alpha g^{-1/2}. \quad (5)$$

Здесь N - число ячеек в единице объема кристалла сегнето-электрика, g - число ячеек в критическом зародыше, f_g - число критических зародышей при разных температурах, φ_I и φ_{II} - химические потенциалы одной ячейки в соответствующей фазе. В [5] приводятся доводы в пользу того, что $\alpha \approx const$. Используя необходимые формулы теории Френкеля и (5), нетрудно получить соотношение:

$$L = \left\{ 1 + \frac{1}{g} \exp \left[\frac{(\varphi_I - \varphi_{II})g + \alpha g^{3/2}}{kT} \right] \right\}^{-1}. \quad (6)$$

Можно проверить, что найденное L удовлетворяет уравнению $\frac{\partial \Phi}{\partial L} = 0$.

Введём температуру фазового перехода T_0^* , удовлетворяющую условию $L(T_0^*) = 1/2$, и температуру T_0' , для которой $\varphi_I = \varphi_{II}$, при этом $T_0^* > T_0'$. Тогда (6) можно переписать в виде

$$L = \frac{1}{1 + \exp a(T_0^* - T)}, \quad a = \frac{\varphi_{II} g}{k T_0^2}. \quad (7)$$

φ_{II} - скрытая теплота перехода $II \rightarrow I$, приходящаяся на одну элементарную ячейку. Поскольку $T_0 = 393^\circ K$ и перегрев не превышает одного градуса [10], то там, где речь не идет о разности температур, полагается $T_0^* = T_0' = T_0$. Используя (1)-(7), найдем:

$$\chi_k = - \frac{\partial \Phi_{II}}{\partial X_k} + \left(\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial X_k} - \frac{\partial \Phi_I}{\partial X_k} \right) \mathcal{L}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{kk'} = & - \frac{\partial^2 \Phi_{II}}{\partial X_k \partial X_{k'}} + \left(\frac{\partial^2 \Phi_{II}}{\partial X_k \partial X_{k'}} - \frac{\partial^2 \Phi_I}{\partial X_k \partial X_{k'}} \right) \mathcal{L} + \\ & + \left(\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial X_k} - \frac{\partial \Phi_I}{\partial X_k} \right) \left(\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial X_{k'}} - \frac{\partial \Phi_I}{\partial X_{k'}} \right) \frac{g}{2 \kappa T_0 N} \cdot \frac{1}{1 + \chi a (T_0^* - T)}, \quad (9) \end{aligned}$$

причем $\Phi_I = \varphi_I N$, $\Phi_{II} = \varphi_{II} N$. Введем обозначение

$$F(T) = \frac{1}{\chi a (T_0^* - T)}. \quad (10)$$

При дифференцировании было учтено, что в состоянии равновесия $\partial \Phi / \partial X = 0$. Очевидно, функция $F(T)$ растет с приближением $T \rightarrow T_0^*$. Из (8)-(10) следует, что еще до скачкообразного изменения при ТФП первые производные претерпевают значительные изменения. Величины $\Gamma_{kk'}$ в этой области температур имеют аномалии. Влияние зародышей на $\Gamma_{kk'}$ изучалось на основе модельных представлений [6, II]. Такой подход был плодотворным для многодоменных образцов. Для однодоменных же образцов можно также пользоваться формулой (9).

Вычислим величины S_{ij}^P . По определению и (9) имеем

$$\begin{aligned} S_{ij}^P = & - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{T,P} = - \frac{\partial^2 \Phi_{II}}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} + \left(\frac{\partial^2 \Phi_{II}}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} - \frac{\partial^2 \Phi_I}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right) \mathcal{L} + \\ & + \left(\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \sigma_i} - \frac{\partial \Phi_I}{\partial \sigma_i} \right) \left(\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \sigma_j} - \frac{\partial \Phi_I}{\partial \sigma_j} \right) \frac{g F(T)}{2 \kappa T_0 N}. \end{aligned}$$

Поскольку в сегнетоэлектрике деформации не равны нулю при отсутствии напряжений γ электрического поля [7], то, очевидно, для бесконечно малых напряжений

$$\frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \sigma_i} - \frac{\partial \Phi_I}{\partial \sigma_i} \approx \frac{\partial \Phi_{II}}{\partial \sigma_i} = u_i(\underline{II}) = \varrho_{i3} P_3^2 = \varrho_{i3} P_0^2, \quad (11)$$

т.е. спонтанной деформации в фазе II. Выражения для Φ_I и Φ_{II} имеют одинаковый вид. Существенное различие между ними состоит в том, что в фазе I возможна лишь индуциро-

ванная поляризация. Поэтому в (9)

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi_{II}}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} - \frac{\partial^2 \Phi_I}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)^P \approx 0 \quad (12)$$

Учитывая сказанное,

$$S_{ij}^P(T) = S_{ij}^P(\bar{T}) + \frac{1}{2\kappa T_0} \frac{g}{N} \cdot P_0^4 Q_{i3} Q_{j3} F(T). \quad (13)$$

Величина $g/N = v_0$ есть объем критического зародыша: известно [8, 9], что $Q_{11} = Q_{33}$, $Q_{12} = Q_{23} = Q_{21}$, $Q_{13} = Q_{31} = Q_{32} = Q_{22} = 0$. Отсюда окончательно

$$(S_{ij}^P)^{OH} = \frac{v_0 P_0^4 Q_{i3} Q_{j3}}{2\kappa T_0 [1 + \chi a(T_0^* - T)]}, \quad (14)$$

$$(S_{11}^P)^{OH} = (S_{22}^P)^{OH} = (S_{33}^P)^{OH} = b_1 F(T), \quad b_1 = \frac{v_0 Q_{12}^2 P_0^4}{2\kappa T_0},$$

$$(S_{23}^P)^{OH} = (S_{13}^P)^{OH} = b_2 F(T), \quad b_2 = b_1 \frac{Q_{11}}{Q_{12}},$$

$$(S_{33}^P)^{OH} = b_3 F(T), \quad b_3 = b_1 \frac{Q_{11}^2}{Q_{12}^2}.$$

Величины $S_{11}^P, S_{22}^P, S_{33}^P$ имеют слабо выраженные аномалии. Для нулевых напряжений они вообще обращаются в нуль.

При рассмотрении перехода I \rightarrow II в вышеприведенных формулах следует Φ_I и Φ_{II} поменять местами и дополнить Φ_{II} энергией деполяризации U_d (т.к. зародыши поляризованы). Обозначая ТФН I \rightarrow II с учетом U_d через θ , получим все величины, возрастающие при $T \rightarrow \theta$ по закону $F_\theta(T)$, где в формуле (10) нужно заменить T_0^* на θ .

§2. Поведение податливостей в окрестности фазового перехода с учетом распределения зародышей по размерам

Для рассмотрения податливостей в данном случае воспользуемся некоторыми результатами [12] для тетрагонально-кубического (II \rightarrow I) фазового перехода в BaTiO_3 , а именно:

$$\varphi = \varphi_{II} - \kappa T \frac{1+I(0)}{1+I(1)} \ln[1+I(0)],$$

$$I(v) = \int_{g_r}^{\infty} g^v \exp(-\beta g - u g^{2/3}) dg, \quad \beta = \frac{\varphi_I - \varphi_{II}}{\kappa T}, \quad u = \frac{\alpha}{\kappa T}.$$

По определению

$$S_{ij}^P = - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{T,P} = -N \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \right)_{T,P}.$$

Поэтому в общем виде получаем

$$S_{ij}^P(T) = S_{ij}^P(II) + N \kappa T \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \left\{ \frac{1+I(0)}{1+I(1)} \ln[1+I(0)] \right\}. \quad (15)$$

Тогда для аномальной части тензора податливостей имеем

$$(S_{ij}^P)^{ан} = N \kappa T \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \left\{ \frac{1+I(0)}{1+I(1)} \ln[1+I(0)] \right\}. \quad (16)$$

При вычислении производных в (16) будем учитывать те физические соображения, которые были приведены в §I. Отметим ряд математических понятий, которые потребуются. Это понятия о начальном и центральном моментах случайной величины соответственно [13] (в нашей терминологии):

$$\alpha_r = \frac{I(r)}{I(0)}, \quad \mu_r = \frac{\int_{g_0}^{\infty} (g - \langle g \rangle)^r e^{-\beta g - u g^{2/3}} dg}{I(0)}, \quad (17)$$

причем

$$\begin{aligned} \mu_1 &= 0, & \mu_3 &= \alpha_3 - 3\alpha_2\alpha_1 + 2\alpha_3^2, \\ \mu_2 &= \alpha_2 - \alpha_1^2, & \langle g \rangle &= \alpha_1. \end{aligned}$$

Нетрудно показать, что

$$\frac{\partial \langle g \rangle}{\partial \beta} = \mu_2, \quad \frac{\partial^2 \langle g \rangle}{\partial \beta^2} = \mu_3 \quad (18)$$

При вычислении производных в правой части (16) будем заменять $I(1)$ через $\langle g \rangle I(0)$. Учитывая все сказанное, можно получить точное выражение для $(S_{ij}^p)^{ан}$ в (16). Однако, мы постараемся найти такое приближение для $(S_{ij}^p)^{ан}$, чтобы оно при соответствующих предположениях переходило в (14) и, помимо этого, содержало бы еще некоторую поправку. Прежде всего несколько упростим выражение, стоящее под знаком производной в (16). Действительно, для температур $T \leq T_0$ интеграл $I(1)$ меняется от 0 до 1, а величина $\langle g \rangle$ достаточно велика. Поэтому для $T \leq T_0$

$$I(0) = \frac{I(1)}{\langle g \rangle}$$

малая величина, которой, вообще говоря, можно пренебречь по сравнению с единицей. Известно [14], что

$$\ln(1+x) \approx x, \quad |x| < 1.$$

Поэтому в нашем случае

$$\ln[1+I(0)] \approx I(0).$$

Таким образом, приближенно имеем

$$(S_{ij}^p)^{ан} \approx NkT \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \left\{ \frac{1}{\langle g \rangle} \cdot \frac{I(1)}{1+I(1)} \right\} = NkT \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \left(\frac{I(0)}{\langle g \rangle} \right)$$

или

$$(S_{ij}^p)^{ан} \approx NkT \frac{\partial^2}{\partial \sigma_i \partial \sigma_j} \left\{ \frac{I(0)}{1 + \langle g \rangle I(0)} \right\} \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_i} \left\{ \frac{I(0)}{1 + \langle g \rangle I(0)} \right\} = \frac{\partial \beta}{\partial \sigma_i} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{I(0)}{1 + \langle g \rangle I(0)} = \frac{-\langle g \rangle I(0) - \mu_2 I^2(0)}{[1 + \langle g \rangle I(0)]^2} \frac{\partial \beta}{\partial \sigma_i},$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_j} \left\{ \frac{\partial \beta}{\partial \sigma_i} \frac{-\langle g \rangle I(0) - \mu_2 I^2(0)}{[1 + \langle g \rangle I(0)]^2} \right\} = \frac{\partial^2 \beta}{\partial \sigma_j \partial \sigma_i} \frac{-\langle g \rangle I(0) - \mu_2 I^2(0)}{[1 + \langle g \rangle I(0)]^2} +$$

$$+ \frac{\partial \beta}{\partial \sigma_j} \frac{\partial \beta}{\partial \sigma_i} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{-\langle g \rangle I(0) - \mu_2 I^2(0)}{[1 + \langle g \rangle I(0)]^2} \quad (20)$$

Первое слагаемое в (20) равно нулю, т.к. (12). С другой стороны, из (11) имеем

$$\frac{\partial A}{\partial \xi} = -\frac{1}{kT} \Phi_{12} R^2.$$

Остается вычислить одну производную в (20).

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{-\langle g \rangle I(0) - \mu_2 I^2(0)}{[1 + \langle g \rangle I(0)]^2} \right\} &= \langle g \rangle [\mathcal{L} - 2\mathcal{L}^2 + \mathcal{L}^3] + \\ &+ \frac{1}{\langle g \rangle} \mu_2 \mathcal{L} [-1 + 4\mathcal{L} - 2\mathcal{L}^2] - \frac{1}{\langle g \rangle^2} \mu_3 \mathcal{L}^2 + \frac{1}{\langle g \rangle^3} \mu_2^2 \mathcal{L}^3. \end{aligned} \quad (21)$$

Таким образом, получили многочлен по степеням $\langle g \rangle$. Здесь было учтено, что

$$\mathcal{L} = \frac{I(1)}{1 + I(1)}, \quad 1 - \mathcal{L} = \frac{1}{1 + I(1)}.$$

Поскольку $0 \leq \mathcal{L} \leq 1$ и $\langle g \rangle \sim 10^3$, то в (21) можно ограничиться лишь членом $\langle g \rangle [\mathcal{L} - 2\mathcal{L}^2]$.

Окончательно имеем

$$(S_y^p)^{av} = \frac{\Phi_{12} \Phi_{23} R^2}{kT} \langle g \rangle [\mathcal{L} - 2\mathcal{L}^2], \quad (22)$$

или

$$(S_y^p)^{av} = \frac{\nu_0 \Phi_{12} \Phi_{23} R^2}{kT} \left\{ \frac{I(1)}{[1 + I(1)]^2} + \frac{I^2(1)}{[1 + I(1)]^2} \right\}. \quad (23)$$

Здесь $\nu_0 = \omega \langle g \rangle$ - средний объем зародыша. От (23) нетрудно перейти к (14). Действительно, второе слагаемое в (23) является той поправкой, о которой уже говорилось. Чтобы получить (14), заменим в интеграле $I(1)$ функцию $\exp(-\beta g)$ на $\exp(-\beta g_0)$. Тогда

$$\frac{I(1)}{[1 + I(1)]^2} \approx \frac{\exp(-\beta g_0) I_0(1)}{[1 + \exp(-\beta g_0) I_0(1)]^2} = \frac{1}{2[1 + \operatorname{ch} \beta g_0]},$$

поскольку $I_0(t) = I$ [12]. Используя явный вид \mathcal{L} , приходим к (14), т.е.

$$(S_{ij}^p)^{ch} = \frac{v_0 \varphi_{ij} \varphi_{ij} R^y}{2kT} \frac{1}{1 + \alpha \alpha (T_0^2 - T)}$$

Аналогичную оценку можно провести и для поправки в (23). Получим

$$\mathcal{L}^2 = \frac{I^2(t)}{[1 + I(t)]^2} \approx \frac{1}{2} \frac{\exp(-t/T_0)}{1 + \alpha \alpha (T_0^2 - T)} \quad (24)$$

Таким образом, поправка (24) к (14) в $\exp(-t/T_0)$ равна меньше определяющего члена и ею, очевидно, без большого ущерба можно пренебречь.

Для вычислений по формуле (23) можно использовать также приближенные выражения для $I(V)$, приведенные в [12].

Изложенный в данном параграфе метод, использующий основы статистической физики, представляется достаточно гибким, чтобы решать многие проблемы теории гетерофазных флуктуаций. Поскольку все фигурировавшие величины тем или иным образом зависят от функции включения \mathcal{L} , то, беря нужное приближение для \mathcal{L} , можно получить соответствующие приближения для рассматриваемых физических величин. Другое дело, какое из приближений наиболее адекватно отражает природу явления. В этом смысле представляется полезным и возможным рассматривать зародыши одинаковых размеров. Однако вопрос о температурной зависимости размеров таких зародышей остается пока открытым.

Литература

1. Я.Н.Френкель, Собрание избранных трудов, том 2, М.-Л., Изд-во АН СССР, 1958.
2. В.Я.Фрицберг, Б.Н.Ролов, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 649 (1964); 29, 1019 (1965).
3. Б.Н.Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1, 8 (1965); 6, 14 (1966).
ФТТ, 10, 3441 (1968).

4. В.И.Фрицберг, ФТТ, 10, 385 (1968).
5. А.Г.Хотченков, Известия вузов, сер. физ.,
9, 158 (1969).
6. А.Г.Хотченков, Диссертация, ИГПИ, Калинин, 1970.
7. В.Л.Гинзбург, ЖЭТФ, 19, 36 (1949).
8. Дж.Най, Физические свойства кристаллов,
М., ИЛ, 1960.
9. И.С.Лелудев, Физика кристаллических диэлектриков,
М., Изд-во "Наука", 1968.
10. Ф.Иона, Д.Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы,
И., Изд-во "Мир", 1965.
11. А.Г.Хотченков, Физика для народного хозяйства,
сб.35, в.1, стр.112,113, Тюмень, 1967.
12. В.А.Ивиц, Б.Н.Ролов, сб. Размытые фазовые переходы,
вып.3, ЛГУ им.П.Стучки, стр. , Рига, 1971.
13. Г.Корн, Т.Корн, Справочник по математике,
М., Изд-во "Наука", 1968.
14. И.Н.Бронштейн, К.А.Семендяев, Справочник по математике,
М., ГИТТЛ, 1956 (стр.327).

Т.Б.Романовский

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ
 ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ
 И СЕГНЕТОПОЛУПРОВОДНИКАХ

Долгое время достижения термодинамики в окрестности фазового перехода (ФП) ограничивались уравнением Клапейрона-Клаузиуса для ФП первого рода,

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (1)$$

и уравнением Эренфеста для ФП второго рода

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{T \Delta \alpha}{\Delta C_p}, \quad (2)$$

где T_0 - точка Кюри, p - давление, а ΔV , ΔS , ΔC_p , $\Delta \alpha$ - скачки объема, энтропии, изобарической теплоемкости и коэффициента теплового расширения системы, соответственно. Но эксперимент обнаружил новые, так называемые λ -переходы, при которых вторые производные термодинамического потенциала в точке Кюри стремятся к бесконечности. Уравнение Эренфеста для таких ФП дает неопределенность типа $\infty : \infty$, т.е. приводит к потере информации. Это побудило к новым термодинамическим исследованиям окрестности ФП. Дальнейшее развитие термодинамики ФП было положено работой Пиппарда [1], в которой автор показал, что в окрестности λ -переходов имеют место новые, более общие соотношения, чем (1) и (2), а именно следующие линейные связи

$$\alpha(T) = \frac{1}{T} \frac{dT_0}{dp} c_p(T) + \text{const}; \quad \beta(T) = \frac{dT_0}{dp} \alpha(T) + \text{const}, \quad (3)$$

где $\beta(T)$ изотермический коэффициент сжимаемости. Бурное развитие термодинамического направления в изучении ФП и довольно хорошее согласие с экспериментом привлекло внимание исследователей сегнетоэлектрических ФП. Соотношения Липпарда на случай сегнетоэлектриков с учетом анизотропии обобщались и сравнивались с экспериментом в ряде работ [2, 3]. Возросший интерес к размытым сегнетоэлектрическим ФП и к сегнетополупроводникам требует дальнейшего развития подобного рода исследований.

Для получения соотношений Липпарда предложено много методов, наиболее популярным из которых является подход Букингема и Файрбанка [4]. Здесь же будет развит подход Шматова [5], поскольку он дает возможность лучше прочувствовать физическое содержание получаемых соотношений.

Физический смысл соотношений типа Липпарда следующий. В окрестности ФП сегнетоэлектрик характеризуется рядом аномальных явлений: одни физические величины меняются скачкообразно, другие принимают аномально большие значения. Эти аномалии обусловлены, по-видимому, единым механизмом ФП, ведущего к качественному изменению структуры вещества. Аномалии являются как бы внешними откликами на структурное изменение системы. Следовательно, между поведением различных физических величин в окрестности ФП можно ожидать появления определенных связей.

Т е р м о д и н а м и ч е с к и й п о т е н ц и -
а л . С точки зрения статистической физики возникновение спонтанной поляризации в окрестности сегнетоэлектрического ФП есть не что иное как появление новых степеней свободы, которые определяют некоторую подсистему. Следуя работе [5], назовем ее конфигурационной подсистемой. Итак, квадраты спонтанной поляризации $P_i^2 = \eta_i$ ($i = x, y, z$) определяют конфигурационную подсистему, статистически независимую по отношению к оставшейся системе. Она имеет свою энергию U , энтропию S , может изменять свое состояние скачком, т.е. испытывать ФП первого рода [5]. С этой точки зрения оба низкотемпературные ФП в титанате бария следует рассматривать как ФП, происходящие в конфигурационной подсистеме.

Однако, конфигурационная подсистема лишена индивидуального объема, хотя вносит свою, независимую долю в изменение последнего, и не мыслима существующей сама по себе [5]. С учетом сказанного термодинамический потенциал на единицу объема в окрестности сегнетоэлектрического ФП можно написать в следующем виде

$$\Phi(T, X_p, \eta_i) = \Phi(T, X_p, 0) + U(\eta_i) - \sum_{p=1}^6 X_p x_p(\eta_i) - TS(\eta_i), \quad (4)$$

где X_p — тензор механических напряжений, а $x_p(\eta_i)$ — конфигурационная часть тензора деформаций.

Соотношения для конфигурационной подсистемы. Существование сегнетоэлектрической фазы определено минимумом термодинамического потенциала

$$\Phi'_{\eta_i}(T, X_p, \eta_i) = 0, \quad \Phi''_{\eta_i \eta_j}(T, X_p, \eta_i) > 0. \quad (5)$$

Дифференцируя (5), по X_p , при $\eta_i = \text{const}$ и $X_n = \text{const}$ ($n \neq p$), получаем

$$\Phi''_{\eta_i X_p} + \Phi'_{\eta_i T} \left(\frac{\partial T}{\partial X_p} \right)_{\eta_i, X_n} = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial X_p} \right)_{\eta_i, X_n} = \frac{\partial T_c}{\partial X_p} = - \frac{\Phi''_{\eta_i X_p}}{\Phi'_{\eta_i T}}, \quad (6)$$

где $\partial T_c / \partial X_p$ определяют сдвиг температуры Кюри в зависимости от приложенного напряжения X_p . Аналогично имеем

$$\left(\frac{\partial \eta_i}{\partial T} \right)_{X, \eta_k} = - \frac{\Phi''_{\eta_i T}}{\Phi'_{\eta_i \eta_i}}; \quad \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial X_p} \right)_{T, \eta_k, X_n} = - \frac{\Phi''_{\eta_i X_p}}{\Phi'_{\eta_i \eta_i}}; \quad \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial \eta_k} \right)_{T, X, \eta_n} = - \frac{\Phi''_{\eta_i \eta_k}}{\Phi'_{\eta_i \eta_i}}, \quad \begin{matrix} (i \neq k) \\ (p \neq n) \end{matrix} \quad (7)$$

Поскольку спонтанная поляризация является функцией от температуры и напряжений (электрическое поле считается постоянным), то вторые производные термодинамического потенциала имеют вид

$$c_{ij} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{X} = c_0 - T \sum_{\eta_i, \eta_j} \Phi''_{\eta_i \eta_j} \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial T} \right)_{X, \eta_k} \left(\frac{\partial \eta_j}{\partial T} \right)_{X, \eta_l}; \quad \begin{matrix} (i \neq k) \\ (j \neq l) \end{matrix} \quad (8)$$

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial x_p}{\partial T} \right)_K = \alpha_{op} - \sum_{r_i, \gamma_i} \Phi'_{r_i, \gamma_i} \left(\frac{\partial r_i}{\partial X_p} \right)_{T, X_{r_i}} \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_{T, X_{r_i}} ; \begin{pmatrix} l \neq k \\ p \neq n \end{pmatrix} \quad (9)$$

$$A_{pM} = \left(\frac{\partial x_p}{\partial X_M} \right)_{T, X_{r_i}} = A_{opM} - \sum_{r_i, \gamma_i} \Phi'_{r_i, \gamma_i} \left(\frac{\partial r_i}{\partial X_M} \right)_{T, X_{r_i}} \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial X_p} \right)_{T, X_{r_i}} ; \begin{pmatrix} l \neq n \\ p \neq r \end{pmatrix} \quad (10)$$

где удельная теплоемкость C_0 , коэффициенты термического расширения α_{op} при постоянных механических напряжениях и изотермические модули упругости A_{opM} определяются в парафазе. Из выражений (6) - (10) получаем следующие термодинамические соотношения, ограничивающие поведение конфигурационной подсистемы

$$\alpha_p - \alpha_{op} = -\frac{1}{T} \frac{\partial T_0}{\partial X_p} [c - c_0], \quad (11)$$

$$A_{pM} - A_{pM0} = -\frac{\partial T_0}{\partial X_M} [\alpha_p - \alpha_{op}], \quad (12)$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial X_M} [\alpha_p - \alpha_{op}] = \frac{\partial T_0}{\partial X_p} [\alpha_M - \alpha_{oM}], \quad (13)$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial X_\omega} \frac{\partial T_0}{\partial X_\tau} [A_{pM} - A_{opM}] = \frac{\partial T_0}{\partial X_p} \frac{\partial T_0}{\partial X_M} [A_{\omega\tau} - A_{o\omega\tau}]. \quad (14)$$

На полученные соотношения можно смотреть как на следствия следующего интегрального выражения для конфигурационной подсистемы:

$$x_p - x_{op} = -\frac{\partial T_0}{\partial X_p} (S - S_0). \quad (15)$$

Действительно, дифференцируя (15) по температуре и напряжениям, приходим к соотношениям (II) - (14). Дифференцируя же (15) по электрическому полю приходим к соотношениям, связывающим сегнетоэлектрические характеристики конфигурационной подсистемы:

$$d_{iP} - d_{o i P} = - \frac{\partial T_0}{\partial X_P} [\gamma_i - \gamma_{oi}], \quad (16)$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial X_N} [d_{iP} - d_{o i P}] = \frac{\partial T_0}{\partial X_P} [d_{iN} - d_{o i N}], \quad (17)$$

где пьезомодули $d_{o i P}$ при постоянном электрическом поле и пироккоэффициенты γ_{oi} при постоянном электрическом поле и постоянных механических напряжениях определяются в парафазе.

Соотношения для всей системы. Как только что показано, поведение конфигурационной подсистемы ограничено рядом линейных соотношений. Остальная часть системы играет роль меняющегося с температурой и механическими напряжениями фона [5]. Поведение фона отражается в величинах c_o , α_{oP} , λ_{oPN} , $d_{o i P}$, γ_{oi} , которые по сравнению с величинами конфигурационной подсистемы являются медленно меняющимися функциями. Учитывая это, из выражений (II), (12) и (16) получаем приближенные состояния, связывающие температурное поведение термодинамических величин всей системы в окрестности точки Кюри:

$$\alpha_P(T) = - \frac{1}{T} \frac{\partial T_0}{\partial X_P} c(T) + const, \quad (18)$$

$$\lambda_{PN}(T) = - \frac{\partial T_0}{\partial X_N} \alpha_P(T) + const, \quad (19)$$

$$d_{i\gamma}(\tau) = - \frac{\partial T_0}{\partial X_\gamma} \psi_\gamma(\tau) + \text{const.} \quad (20)$$

Соотношения (18) и (19) ранее были получены Гарландом [6], а (20) - Яновцом [2].

Случай гидростатического давления. Экспериментальное изучение соотношений (18), (19) и (20) довольно сложно из-за трудностей измерений при постоянных напряжениях. С другой стороны, эксперимент обычно проводится в воздухе или в других газах при гидростатическом давлении. В этом случае: $p = X_1 = -X_2 = -X_3$, $X_4 = X_5 = X_6 = 0$ и

$$\frac{\partial T_0}{\partial p} = - \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial T_0}{\partial X_\gamma}; \quad \alpha = \sum_{\gamma=1}^3 \alpha_\gamma; \quad \beta = \sum_{\gamma, \mu=1}^3 A_{\gamma\mu}; \quad d_i = \sum_{\gamma=1}^3 d_{i\gamma} \quad (21)$$

где α - коэффициент объемного расширения, β - изотермический коэффициент сжимаемости, d_i - гидростатические пьезомодули. Суммируя (15) по индексу γ , получаем интегральное соотношение Пиппарда [7, 8]

$$V - V_0 = \frac{\partial T_0}{\partial p} (s - s_0). \quad (22)$$

Суммируя (18), (19) и (20) по индексам γ и μ , приходим к соотношениям Пиппарда (3) и

$$d_i(\tau) = \frac{\partial T_0}{\partial p} \psi_i(\tau) + \text{const} \quad (23)$$

С другой стороны, соотношения (3) и (23) являются следствием интегрального соотношения Пиппарда (22).

Сегнетоэлектрики - полупроводники. Открытие сегнетоэлектрических ФП у типичных полупроводников $A_2 B_2 C_{11}$ с относительно узкой запрещенной зоной ($E_g \approx 2$ эВ) побудило расширить границы термодинамики сегнетоэлектриков [9]. Наличие относительно

высокой концентрации n неравновесных носителей в полупроводниках-сегнетоэлектриках требует учета в термодинамическом потенциале (4) члена фемон-электронного взаимодействия $n \cdot E_g(\eta_i)$, где $E_g(\eta_i)$ - концентрационная часть ширины запрещенной зоны. В этом случае в выражениях (6) и (7) добавляются

$$\left(\frac{\partial \eta_i}{\partial n}\right)_{T, X, \rho_k} = - \frac{\Phi'_{\eta_i, n}}{\Phi'_{\eta_i, \eta_j}}; \left(\frac{\partial T_c}{\partial n}\right)_{T, X} = \frac{\partial T_c}{\partial n} = - \frac{\Phi'_{\eta_i, n}}{\Phi'_{\eta_i, T}}, \quad (i \neq k), \quad (24)$$

где $\partial T_c / \partial n$ характеризует сдвиг температуры Кюри при изменении концентрации неравновесных носителей. К вторым производным термодинамического потенциала (8) - (10) добавляются

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{X, n} = \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial T}\right)_{X, n} + \sum_{R \neq i} \Phi'_{R \eta_i} \left(\frac{\partial \rho_R}{\partial T}\right)_{T, X, \rho_k} \left(\frac{\partial \eta_j}{\partial T}\right)_{X, n, \rho_k}, \quad (i \neq k), \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial X_p}\right)_{T, X, n} = \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial X_p}\right)_{T, X, n} + \sum_{R \neq i} \Phi'_{R \eta_i} \left(\frac{\partial \rho_R}{\partial X_p}\right)_{T, X, \rho_k} \left(\frac{\partial \eta_j}{\partial X_p}\right)_{T, X, n, \rho_k}, \quad (i \neq k), \quad (26)$$

где E_{g0} - ширина запрещенной зоны в параграфе. Теперь в дополнение к уже полученным соотношениям для конфигурационной подсистемы появляются еще следующие:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial X_p}\right)_{T, X, n} - \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial X_p}\right)_{T, X, n} = - \frac{\partial T_c}{\partial X_p} \left[\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{X, n} - \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial T}\right)_{X, n} \right], \quad (27)$$

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_{X, n} - \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial T}\right)_{X, n} = \frac{1}{T} \frac{\partial T_c}{\partial n} [c - c_0], \quad (28)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial X_M} \left[\left(\frac{\partial E_g}{\partial X_p}\right)_{T, X, n} - \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial X_p}\right)_{T, X, n} \right] = \frac{\partial T_c}{\partial X_p} \left[\left(\frac{\partial E_g}{\partial X_M}\right)_{T, X, n} - \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial X_M}\right)_{T, X, n} \right]; \quad (p \neq \nu), \quad (29)$$

Если (27) можно рассматривать как следствие выражения (15), то (28) и (29) являются в свою очередь следствием другого интегрального соотношения

$$E_g - E_{g_0} = \frac{\partial T_0}{\partial n} (S - S_0). \quad (30)$$

Дифференцируя (30) по электрическому полю E_i , получаем еще одно соотношение для конфигурационной подсистемы, связывающее полупроводниковые свойства с сегнетоэлектрическими:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial E_i} \right)_{T, X, n} - \left(\frac{\partial E_{g_0}}{\partial E_i} \right)_{T, X, n} = \frac{\partial T_0}{\partial n} [\psi_i - \psi_{i_0}]. \quad (31)$$

Сравнение же интегральных соотношений (15) и (30) дает

$$-\frac{\partial T_0}{\partial X_r} [E_g - E_{g_0}] = \frac{\partial T_0}{\partial n} [x_r - x_{r_0}]. \quad (32)$$

В случае гидростатического давления (28), (30) и (31) не меняют своего вида, а (27) и (32) преобразуются к виду

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial p} \right)_{T, n} - \left(\frac{\partial E_{g_0}}{\partial p} \right)_{T, n} = \frac{\partial T_0}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{p, n} - \left(\frac{\partial E_{g_0}}{\partial T} \right)_{p, n} \right], \quad (33)$$

$$\frac{\partial T_0}{\partial p} (E_g - E_{g_0}) = \frac{\partial T_0}{\partial n} \frac{V - V_0}{V}. \quad (34)$$

Поскольку аппроксимация выше полученных соотношений аналогична получению соотношений (18) - (20), здесь соответствующие формулы не выписываются.

П р е д е л ь н ы е с л у ч а и . Если при ФП спонтанная поляризация меняется скачком, т.е. имеет место ФП I рода, то интегральные соотношения (22) и (30) переходят в уравнения типа Клапейрона-Клаузиуса. В случае же ФП второго рода соотношения (11), (12), (27), (28) и (31) переходят в обобщенные соотношения Эренфеста для анизотропных сред, связывающие скачки вторых производных термодинамического потенциала. Как следует из работы [9], соотноше-

ние (33) подтверждается также в окрестности критической точки Кюри.

Размытые ФП I рода. Все соотношения для конфигурационной подсистемы получены без какого-либо предположения о типе или форме ФП. Следовательно, они должны иметь место и в случае размытых ФП. Особенно наглядно в этом можно удостовериться в случае размытых ФП I рода. Существование соотношений Пиппарда в таких переходах, когда размытие вызвано локальными внутренними напряжениями, было показано Бартисом [8]. В работе [12] в рамках так называемой модели области Кенцига [10, 11] было показано, что в области размытых сегнетоэлектрических ФП I рода имеет место соотношение

$$\alpha_{ан} (T) = \frac{\Delta v_k}{v_k Q_0} c_{ан} (T), \quad (35)$$

где Δv_k - изменение объема области Кенцига v_k , Q_0 - энергия диполяризации единицы объема, $\alpha_{ан}$ и $c_{ан}$ - аномальные части коэффициента теплового расширения и удельной теплоемкости. Но $\Delta v_k / v_k Q_0$ определяет сдвиг температуры Кюри. Следовательно,

$$\alpha_{ан} (T) = \frac{1}{T} \frac{\partial T_0}{\partial p} c_{ан} (T), \quad (36)$$

что есть не что иное как соотношение Пиппарда (3), к которому ведет также суммирование (II) по индексу ρ . И отсюда мы можем заключить, что в случае размытых ФП I рода все соотношения для конфигурационной подсистемы переходят в соотношения между аномальными частями соответствующих физических величин. Таким образом, мы приходим, например, к соотношениям

$$\beta_{ан} (T) = \frac{\partial T_0}{\partial p} \alpha_{ан} (T), \quad (37)$$

$$d'_{iан} (T) = \frac{\partial T_0}{\partial p} \gamma'_{iан} (T). \quad (38)$$

Эти соотношения - следствия интегрального выражения [8]

$$V_{\text{ан}}(T) = V \frac{\partial T_0}{\partial p} S_{\text{ан}}(T). \quad (39)$$

Как было уже отмечено, другие соотношения для конфигурационной подсистемы в сегнетовэлектриках можно получить из интегрального соотношения (30), которое в случае размытых ФП I рода можно переписать в виде

$$E_{g \text{ ан}}(T) = \frac{\partial T_0}{\partial n} S_{\text{ан}}(T). \quad (40)$$

В рамках модели областей Кенцига можно указать на еще одно интегральное выражение

$$P_{\text{ан}}(T) = \frac{\partial T_0}{\partial \varepsilon_c} S_{\text{ан}}(T). \quad (41)$$

Дифференцирование последнего по температуре и давлению ведет к новым термодинамическим соотношениям

$$\beta_{i \text{ ан}}(T) = \frac{\partial T_0}{\partial \varepsilon_i} c_{\text{ан}}(T), \quad (42)$$

$$d_{i \text{ ан}}(T) = \frac{\partial T_0}{\partial \varepsilon_i} \alpha_{\text{ан}}(T). \quad (43)$$

Такое изобилие термодинамических соотношений в модели областей Кенцига не удивительно, поскольку в ней аномалии всех термодинамических величин выражаются через одну и ту же характеристическую функцию [II].

Соотношения Липпарда в окрестности размытых ФП замечательны тем, что они имеют место также в точке Кюри, так как при размытых ФП все аномалии во всем интервале ФП, конечной величины. Следовательно, при таких ФП на основании одних измерений можно предсказывать величину аномалии, т.е. её максимальное значение в точке Кюри, других, более трудно измеряемых физических величин.

З а м е ч а н и я . Не трудно удостовериться в том, что все термодинамические соотношения как следствия интегральных соотношений верны постольку, поскольку для сдвига температуры Кюри имеет место линейная зависимость от напряжений, концентрации неравновесных носителей и электрического поля.

Довольно странным может показаться то, что не получены соотношения, в которые входили бы компоненты тензора диэлектрической проницаемости. Дело в том, что диэлектрическую проницаемость в парафазе нельзя считать медленно меняющейся функцией (закон Кюри-Вейсса), кроме, может быть, в случае сильно размытых ФП.

Так как все соотношения для конфигурационной подсистемы получены одним и тем же методом и часть из них ((18), (19), (20)) уже выдержала экспериментальную проверку [2, 3], то можно ожидать согласия с экспериментом и для других соотношений.

Литература

1. A.A.V. Pippard, Phil. Mag. 1, 473 (1956).
2. V. Janovec, J. Chem. Phys., 45, 187ⁿ (1966).
Proc. Intern. Meet. Ferroelectricity vol. 1, 1966.
p.144. Proc. European Meet. Ferroelectricity,
Saarbrücken, 1969, 103, 129.
3. B. Viswanathan, S.N. Vaidya, E.S.R. Gopal, J. Indian.
Inst. Sci. 50, 83 (1968).
4. M. J. Buckingham, W.M. Fairbank, Prog. Low Temper. Phys.,
3, 94 (1961).
5. В.Т. Шматов, Термодинамика λ -превращений, Свердловск, 1967.
6. C.W. Garland, J. Chem. Phys. 41, 1005 (1964).
7. E. Donth, Zs. Physik 207, 342 (1967).
8. F. J. Bartis, J. Chem. Phys. 51, 5176 (1969).
9. В.М. Фридкин, Письма ЖЭТФ 3, 252 (1966).
10. В.А. Исупов, ЖТФ 26, 1912 (1956).
11. B.N. Rolov, Proc. Intern. Meet. Ferroelectricity vol.1,
Prague, 1966, p.154.
12. Б.Н. Ролов, Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук 6, 55 (1968).

УДК 530.1

Термодинамическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.3, ДГУ им.П.Стучки, Рига, 1971.

Рассмотрено обобщение термодинамической теории Гинзбурга-Девоншира на случай сегнетоэлектрических твердых растворов, используя концентрационную зависимость соответствующего термодинамического потенциала. Получены аналитические выражения для ряда физических величин: концентрационная зависимость температуры фазового перехода, поляризации, диэлектрической проницаемости, компонентов тензора пьезомодулей, теплоемкости. Рассматривается также влияние внешнего электрического поля на характер поведения различных физических величин в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода.

Библиогр. - 9 назв.

УДК 530.1

Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрических твердых растворов, В.Э.Юркевич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.3, ДГУ им.П.Стучки, Рига, 1971.

В рамках термодинамической теории сегнетоэлектрических твердых растворов рассматривается поведение диэлектрической проницаемости, учитывая концентрационную и температурную зависимость. Полученные теоретические результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными данными для семейств сегнетоэлектрических твердых растворов. Получена концентрационная зависимость постоянной Кюри-Вейсса. Проведена теоретическая оценка полуширины кривой диэлектрической проницаемости в твердых растворах, которая правильно отражает экспериментальные закономерности.

Табл. - 2, иллюстр. - 14, библиогр. - 8 назв.

УДК 530.1

Поглощение ультразвука в сегнетоэлектрических твердых растворах, В.Э.Юревич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 3, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1971.

Рассматривается теория поглощения ультразвука в окрестности фазового перехода сегнетоэлектрических твердых растворов, учитывая концентрационную зависимость термодинамического потенциала. Получены аналитические выражения для времени релаксации и коэффициента поглощения ультразвука как в случае фазового перехода первого рода, так и в случае второго рода.

Библиогр. - 18 назв.

УДК 530.1

Опознавание характера фазового перехода в твердых телах, В.Э.Юревич, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып. 3, ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1971.

Изложены общие принципы опознавания характера фазового перехода в твердых телах, используя БЭСМ и основываясь на поведении параметра упорядочения. Рассматривается ряд критериев, использование которых позволяет провести опознавание, а также дать количественную оценку вклада определенного типа фазового перехода (первого или второго рода). Это дает возможность рассматривать изменение характера фазового перехода в твердых телах под действием различных факторов.

Иллюстр. - 41, библиогр. - 13 назв.

УДК 530,1

Теория гетерофазных флуктуаций с учетом различных размеров зародышей в сегнетоэлектрических фазовых переходах,
В.А.Ивин, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.3, ЛГУ им.П.Стучки,Рига,1971.

В рамках теории гетерофазных флуктуаций Френкеля проведен учет влияния спектра размеров зародышей новой фазы. Анализируется термодинамический потенциал системы, содержащей некоторую совокупность зародышей различных размеров. Даны приближенные методы вычисления химического потенциала, функции включения и числа элементарных ячеек в зародыше. Дается температурная зависимость объема зародышей вблизи точки фазового перехода.

Табл. - 4, библиогр. - 19 назв.

УДК 530,1

Поведение податливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода,
В.А.Ивин, Б.Н.Ролов, Размытые фазовые переходы, вып.3, ЛГУ им.П.Стучки,Рига,1971.

На основе общей теории гетерофазных флуктуаций Френкеля проведен расчет податливостей в окрестности точки сегнетоэлектрического фазового перехода. Для этой цели используется термодинамический потенциал системы, содержащей зародыши новой фазы. Податливость вычислена в двух случаях: 1) с учетом распределения зародышей по размерам, 2) предполагая, что все зародыши обладают одинаковыми размерами.

Библиогр. - 14 назв.

УДК 530.1

Термодинамические соотношения в окрестности
фазового перехода в сегнетоэлектриках и
сегнетополупроводниках, Т.Б.Романовский,
Размытые фазовые переходы, вып. 3,
ЛГУ им.П.Стучки, Рига, 1971.

В работе рассматриваются термодинамические соотношения
типа Пиппарда в случае сегнетоэлектриков и сегнетополупро-
водников. Приведены соотношения как для конфигурационной
подсистемы, так и для всей системы в целом. Анализируются
также соотношения Пиппарда в случае размытых сегнетоэлэк-
трических фазовых переходов.

Библиогр. - 12 назв.

С о д е р ж а н и е

1. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, Термодинамическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов	3
2. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектри- ческих твердых растворов	35
3. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, Поглощение ультразвука в сегнетоэлектрических твердых растворах	50
4. В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, Опознавание характера фазового перехода в твердых телах	57
5. В.А. Ивин, Б.Н. Ролов, Теория гетерофазных флуктуаций с учетом различных размеров зародышей в сегнетоэлек- трических фазовых переходах	91
6. В.А. Ивин, Б.Н. Ролов, Поведение податливостей в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода	106
7. Т.Б. Романовский, Термодинамические соотношения в окрестности фазового перехода в сегнетоэлектриках и сегнетополупроводниках	117

ЦЕНА 86 коп.

44/5817
3

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0509052727